N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

PAR

Edmond AMOUYAL

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Étude par spectroscopie par éclair de la duroquinone en solution

SOUTENUE LE 9 JUIN 1976 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Melle Y. CAUCHOIS — PRÉSIDENT

MM. J.J. BASSELIER
M. MAGAT
R. BENSASSON
E.J. LAND
L. LINDQVIST
— EXAMINATEURS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548124_0009

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

PAR

Edmond AMOUYAL

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Étude par spectroscopie par éclair de la duroquinone en solution

SOUTENUE LE 9 JUIN 1976 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Melle Y. CAUCHOIS — PRÉSIDENT

MM. J.J. BASSELIER
M. MAGAT
R. BENSASSON
E.J. LAND
L. LINDQVIST
— EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ceux-là qui furent se croiser aux grandes Indes atlantiques, ceux-là qui flairent l'idée neuve aux fraîcheurs de l'abîme, ceux-là qui soufflent dans les cornes aux portes du futur

Savent qu'aux sables de l'exil sifflent les hautes passions lovées sous le fouet de l'éclair .... Ô Prodigue sous le sel et l'écume de Juin ! garde vivante parmi nous la force occulte de ton chant !

SAINT-JOHN PERSE, Exil

A Lucienne et Joseph MESCHENMOSER

J'exprime ma très profonde gratitude à Mademoiselle Y. Cauchois, Professeur à l'Université Paris VI, Directeur du Laboratoire de Chimie-Physique, pour la confiance qu'elle m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire et pour les suggestions et critiques qu'elle a bien voulu formuler au cours de la mise au point de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur J.J. Basselier, Professeur à l'Université Paris VI, et Monsieur M. Magat, Professeur à l'Université Paris XI, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude en acceptant de faire partie du Jury.

Je voudrais remercier Madame A. Bernas, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'accueil amical qu'elle m'a réservé dans son équipe et pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble.

Monsieur R. Bensasson, Maître de Recherche au C.N.R.S, a dirigé ce travail. Ses conseils et son aide m'ont été très précieux. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

Je suis très honoré de la présence parmi les membres du Jury de Monsieur E.J. Land (Christie Hospital et Holt Radium Institute à Manchester) qui m'a souvent encouragé. Je l'en remercie sincèrement.

Je dois beaucoup à Monsieur L. Lindqvist, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'a parrainé auprès du C.N.R.S. et qui a accepté de faire partie du Jury. Il a suivi avec beaucoup d'attention l'évolution de mes travaux, et il m'a fait profiter de sa grande expérience. Je remercie aussi toute son équipe de recherche pour la sympathie qu'elle a bien voulu me témoigner. En particulier, les multiples discussions que j'ai eues avec Madame M.C. Duval m'ont été d'une grande utilité.

Je suis gré à Monsieur M. Bessis, Directeur de l'Institut de Pathologie Cellulaire à l'Hôpital du Kremlin-Bicêtre, de m'avoir permis d'utiliser le montage de spectroscopie par éclair laser.

Je tiens à remercier chaleureusement les électroniciens Messieurs B. Fourman, D. Mathieu, G. Tevanian ainsi que Monsieur R. Lajeunie (à Bicêtre) pour leur concours efficace et indispensable.

J'ai bénéficié de l'aide précieuse de Monsieur A. Petit, en particulier lors de l'exploitation des résultats. Qu'il trouve ici l'expression de ma sympathie !

Mes remerciements s'adressent également à tous ceux qui ont participé à la réalisation matérielle de ce mémoire, Madame L. Zemb Madame Y. Naninck et Mademoiselle M. Desbrosses qui ont accompli avec gentillesse et dévouement la tâche ingrate qu'est la dactylographie d'un texte manuscrit, Madame D. Huissier qui a tracé les figures, Monsieur B. Chauveau qui a réalisé avec passion les réductions photographiques et les diapositives et Monsieur M. Aliouat qui en a assuré l'impression .

Enfin, je voudrais associer dans une même pensée cordiale, tous ceux qui, par leur aide et leur amitié, m'ont permis d'achever ce travail.

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 5

INTRODUCTION 6

CHAPITRE I : Mise au point d'un appareil de spectroscopie par éclair conventionnelle. 8

1. Principe et généralités 8
2. Le système d'excitation 10

2.1. Le circuit de décharge 10
2.2. Les circuits de charge, de décharge et de sécurité 11
2.3. Les lampes à décharges 12
2.4. Le circuit de déclenchement 13
2.5. Optimisation de la durée de l'éclair 14

2.5.1. Définitions de la durée de l'éclair 14
2.5.2. Influence du gaz de remplissage sur la durée de l'éclair 14
2.5.3. Effets du potentiel de charge et de la pression en oxygène sur l'intensité lumineuse 15
2.5.4. Effets du potentiel de charge sur la durée de l'éclair 15
2.5.5. Effet de la pression d'oxygène sur la durée de l'éclair 15

3. Le système d'analyse 16

3.1. La source d'analyse 16
3.2. Le monochromateur 16
3.3. La détection 16
3.4. La visualisation 17

.../...

4. Les cellules d'irradiation 17

5. Le système de refroidissement 18

6. Le système du double-éclair d'excitation 18

CHAPITRE II : Appareil de spectroscopie par éclair laser 20

1. Généralités et principe de fonctionnement 20

2. Le système d'excitation 21

2.1. L'oscillateur 21

2.2. L'amplificateur 22

2.3. Les convertisseurs de fréquence 22

2.4. Mesure de l'énergie des impulsions laser 23

3. Le système d'analyse 24

3.1. La source d'analyse 24

3.2. Le monochromateur, la détection et la visualisation 24

4. La cellule d'irradiation 25

5. Synchronisation des éclairs d'analyse et d'excitation 25

CHAPITRE III : Préparation des solutions 27

1. Dégazage des solutions 27

1.1. Cycles de refroidissement-réchauffement sous vide 27

1.2. Barbotage d'argon - Technique de la seringue 27

2. Produits chimiques 28

.../...

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE LA PHOTOREDUCTION DE LA DUROQUINONE PAR DIFFERENTS DONNEURS D'HYDROGENE 30

INTRODUCTION 31

CHAPITRE I : Analyse des travaux antérieurs et but de la thèse 32

1. Analyse des travaux antérieurs 32

2. But de la thèse 37

CHAPITRE II : Spectroscopie par éclair de la duroquinone dans différents solvants 40

1. Introduction 40

2. Spectre d'absorption de la duroquinone à l'état fondamental 40

3. Spectre et cinétique de disparition de l'état triplet de la duroquinone 41

3.1. Spectre d'absorption triplet-triplet de la duroquinone 41

3.1.1. Solvants organiques 41

3.1.2. L'eau 41

3.2. Cinétique de disparition du triplet ^3Q. Annihilation triplet-triplet. 42

3.2.1. Cyclohexane et éthanol 44

3.2.2. Eau 44

3.2.3. Remarque 45

3.3. Phosphorescence 47

4. Spectre d'absorption et condition d'apparition du radical neutre durosemiquinone $\dot{Q}H$ dans le cyclohexane et l'éthanol. 47

.../...

5. Spectre d'absorption et condition d'apparition du radical anion durosemiquinone $Q^{\cdot -}$ dans l'éthanol 49

6. Propriétés physiques du triplet ^3Q et du radical semiquinone $\dot{Q}H$ 50

6.1. Détermination de la force d'oscillateur de la transition triplet-triplet de ^3Q. 50

6.2. Détermination du coefficient d'extinction du triplet ^3Q dans l'éthanol et l'eau par la méthode des forces d'oscillateur. 52

6.3. Détermination du coefficient d'extinction du radical semiquinone $\dot{Q}H$ dans l'éthanol et le cyclohexane. 53

6.3.1. $\varepsilon(\dot{Q}H)$ dans l'éthanol 54

6.3.2. $\varepsilon(\dot{Q}H)$ et $f(\dot{Q}H)$ dans le cyclohexane 55

6.4. Détermination des rendements quantiques de formation de ^3Q dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau. 56

6.5. Détermination des rendements quantiques de formation de $\dot{Q}H$ dans le cyclohexane et l'éthanol. 57

6.6. Conclusion 59

7. Mécanisme de la photoréduction - Discussion. 61

7.1. Précurseur du radical semiquinone $\dot{Q}H$ 61

7.2. Précurseur du radical-ion $Q^{\cdot -}$ dans l'éthanol 62

7.3. Discussion sur le rendement quantique de formation des radicaux semiquinones $\dot{Q}H$ 63

7.4. Nature électronique de l'état triplet le plus bas de la duroquinone 64

.../

7.5. Mécanisme de la photoréduction. 65

7.5.1. Dans le cyclohexane et l'éthanol 65

7.5.2. Dans l'eau 67

CHAPITRE III : Photoréduction de la duroquinone par la durohydroquinone. 70

1. Introduction 70

2. Spectre d'absorption de la durohydroquinone à l'état fondamental 71

3. Mécanisme de la photoréduction 71

3.1. Solvants polaires (éthanol, isopropanol) et solvants peu polaires (cyclohexane, $C_2F_3Cl_3$) 71

3.2. Solvant très polaire : l'eau. 75

3.3. Discussion 76

4. Effet de la température. Paramètres thermodynamiques. 79

4.1. Solvant peu polaire : le 3-méthyl pentane. 81

4.2. Solvant polaire : l'éthanol 82

4.3. Discussion 84

CHAPITRE IV : Photoréduction de la duroquinone par les amines tertiaires. 85

1. Introduction 85

2. Résultats des travaux antérieurs 85

3. Choix du couple oxydo-réducteur 89

4. Conditions expérimentales 90

5. Solvants peu polaires : le cyclohexane et le benzène 91

.../...

5.1. Triéthylamine TEA, diéthylaniline DEA 91

5.2. Triphénylamine TPA, tétraméthyl p-phénylène diamine TMPD 92

6. Solvant polaire : l'acétonitrile 94

6.1. Diéthylaniline DEA, triphénylamine TPA. 94

6.2. Triéthylamine TEA 96

7. Réactivité du triplet ^3Q vis à vis des amines. 100

7.1. Effet de la polarité du solvant 100

7.2. Effet du potentiel d'ionisation de l'amine. 102

8. Discussion 102

CHAPITRE V : Mécanisme de la photoréduction. Discussion générale. 108

1. Introduction 108

2. Transfert d'hydrogène. Modèle des transitions non radiatives. 108

3. Transfert d'électron et transfert d'hydrogène - Modèle de l'exciplexe 109

3.1. Extinction de la fluorescence par transfert d'électron 109

3.2. Description quantique de l'exciplexe. 110

3.3. Etudes spectroscopiques des exciplexes. 111

3.4. Description thermodynamique de la formation de l'exciplexe. 113

3.5. Corrélation de Rehm et Weller 113

4. Applications à la photoréduction des composés carbonylés 114

4.1. Corrélation pour une série d'accepteurs avec un même donneur. 115

4.2. Corrélation pour une série de donneurs avec un même accepteur. 116

4.3. Conclusion 119

5. Mécanisme général 119

5.1. Description du complexe 119

5.2. Schéma général de la photoréduction 120

6. Conclusion 121

CONCLUSION 123

BIBLIOGRAPHIE 125

ANNEXE

-ooo O ooo-

I N T R O D U C T I O N

L'étude de la photoréduction des quinones présente l'intérêt d'être un modèle de la photoréduction des composés carbonylés, et par là un modèle éventuel de la photosynthèse végétale qui est une transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique stable par une photoréduction du gaz carbonique de l'atmosphère en hydrate de carbone $(CH_2O)_n$.

Nous nous sommes proposé comme but dans ce mémoire l'élucidation des mécanismes de la photoréduction en choisissant pour quinone la tétraméthyl p-benzoquinone ou duroquinone, et pour technique la spectroscopie par éclair.

Cette technique comprend une source lumineuse émettant des impulsions brèves et un système de détection qui permet l'identification des espèces intermédiaires-et parfois aussi initiales-formées par la lumière.

Dans la première partie de notre travail, nous traiterons de la mise au point des appareils de spectroscopie par éclair.

Dans un premier montage (chapitre I), l'éclair d'excitation est produit par la décharge de condensateurs entre les deux électrodes d'une lampe contenant un gaz sous faible pression. La durée de l'éclair, qui impose la résolution temporelle de l'appareil, ne peut être inférieure à quelques microsecondes pour des raisons inhérentes aux circuits de décharge.

Dans un second montage (Chapitre II) nous avons utilisé comme source d'excitation un laser déclenché à verre dopé au néodyme émettant des éclairs d'une durée de 30 ns à 265 nm et 353 nm. Ce montage de spectroscopie par éclair

laser "nanoseconde" permet d'affiner l'étude des mécanismes déjà entreprise par spectroscopie par éclair conventionnelle " microseconde".

Dans la deuxième partie de notre travail, nous présenterons l'application de la technique de spectroscopie par éclair à l'étude de la photoréduction de la duroquinone par différents donneurs d'hydrogène.

Nous analyserons, dans le premier chapitre de cette seconde partie, les travaux d'autres auteurs concernant la photochimie de la duroquinone.

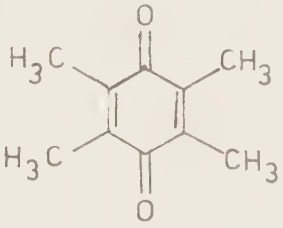
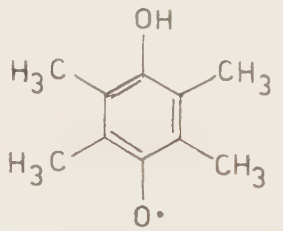
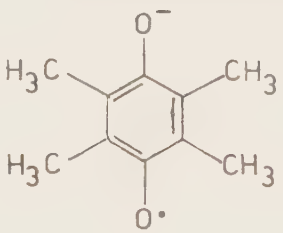
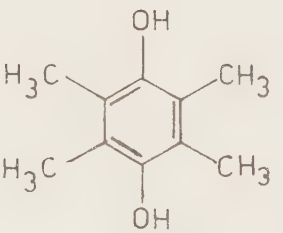
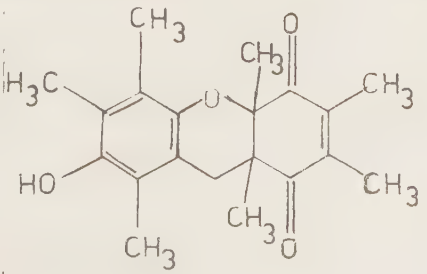
Nous examinerons, dans le second chapitre, la spectroscopie par éclair de la duroquinone en solution dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau, afin de déterminer les propriétés des espèces transitoires observées. Il nous paraît, en effet, indispensable pour une meilleure compréhension des mécanismes de photoréduction d'établir les propriétés photophysiques (spectre d'absorption, force d'oscillateur, coefficient d'extinction, rendement quantique de formation) de ces espèces.

Nous aborderons, dans le troisième chapitre, l'étude de la photoréduction de la duroquinone par la durohydroquinone en fonction du solvant et de la température. Cette réaction réversible donne une semiquinone neutre ou anionique selon le solvant. Il nous a paru important de déterminer les paramètres thermodynamiques gouvernant cette photoréduction en présence et en absence de durohydroquinone.

Dans le quatrième chapitre, nous étendrons l'étude de la photoréduction de la duroquinone à d'autres donneurs d'hydrogène, les amines tertiaires. Ces systèmes, qui n'ont fait l'objet d'aucune étude antérieure, peuvent, associés aux résultats obtenus dans les deux chapitres précédents, contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de photoréduction d'autres composés carbonylés. Ils permettent de préciser dans quelles conditions (potentiel d'ionisation et structure de l'amine, polarité du solvant) la photoréduction s'effectue par transfert d'électron ou par transfert d'hydrogène.

Dans le cinquième et dernier chapitre, la mise en évidence d'une corrélation entre la réactivité de la duroquinone vis à vis des différents donneurs étudiés et le potentiel d'ionisation du donneur, nous permettra de proposer un mécanisme général de désactivation de la duroquinone par un donneur. Ce mécanisme pourrait impliquer un même état transitoire que nous supposons être un complexe entre la duroquinone dans son premier état triplet et le donneur à l'état fondamental, complexe appelé exciplexe triplet.

Formules et notations des principales espèces observées par spectroscopie par éclair de la duroquinone.

DENOMINATION	FORMULE DEVELOPPEE	NOTATION
DUROQUINONE		^1Q, Q_o } Etat fondamental ^3Q Premier état triplet
RADICAL NEUTRE DUROSEMIQUINONE		$\dot{Q}H$
RADICAL-ANION DUROSEMIQUINONE		$Q^{\cdot-}$
DUROHYDROQUINONE		QH_2
DIDUROQUINONE		Q_2

PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

La méthode de spectroscopie par éclair mise au point en 1949 par Norrish et Porter[1] consiste à exciter le système étudié par un éclair de lumière ultra-violette ou visible et à suivre, par spectroscopie d'absorption ou d'émission, l'évolution du système perturbé en fonction du temps. L'éclair d'excitation doit être, d'une part, suffisamment intense pour produire une concentration décelable d'espèces transitoires, et d'autre part, de courte durée par rapport à la durée de vie de ces espèces. La durée de l'éclair est une limite supérieure de la résolution temporelle. Elle est de l'ordre de la microseconde pour la technique de spectroscopie par éclair conventionnelle où la source d'excitation est une lampe à décharges. Mais si on utilise, comme source d'excitation, l'impulsion d'un laser déclenché, on atteint une résolution temporelle de quelques nanosecondes voire même de quelques picosecondes avec un laser à mode bloqué.

Par ailleurs, la détection, dont la réponse doit être également rapide, peut se faire de deux manières différentes :

a) le montage de spectrographie utilise une deuxième lampe à décharges comme source de lumière d'analyse et un spectrographe à plaques. On obtient ainsi le spectre d'absorption des espèces transitoires dans un large domaine de longueurs d'onde d'analyse à un instant donné après l'éclair d'excitation.

b) le montage de spectrophotométrie cinétique utilise une source de lumière continue ou un deuxième éclair comme source d'analyse, et pour système détecteur, un monochromateur, un photomultiplicateur et un oscilloscope. Cette méthode donne, avec une précision supérieure à la première méthode, la variation de l'absorption en fonction du temps et pour une longueur d'onde donnée. Le spectre d'absorption de l'espèce transitoire est tracé point par point en fonction de la longueur d'onde d'analyse.

Dans notre travail, nous avons utilisé, associées à ce dernier montage d'analyse, deux sources d'excitation différentes :

a) en spectroscopie par éclair conventionnelle, une lampe à décharges émettant des éclairs de lumière blanche de 4 µ s.

b) en spectroscopie par éclair laser, un laser déclenché à verre dopé au néodyme émettant des éclairs de 30 ns à 265 ou 353 nm après quadruplement ou triplement de la fréquence d'émission.

CHAPITRE I

MISE AU POINT D'UN APPAREIL DE SPECTROSCOPIE PAR ECLAIR CONVENTIONNELLE

En collaboration avec B. Fourman et D. Mathieu, électroniciens du laboratoire de Melle Y. Cauchois, nous avons mis au point un appareil de spectroscopie par éclair conventionnelle dont la résolution temporelle est de l'ordre de la microseconde. Cet appareil est inspiré de celui utilisé par H. Linschitz [2]. Il nous a permis d'étudier les espèces transitoires (triplet ^3Q, radical semiquinone $\dot{Q}H$, radical-ion semiquinone $Q^{\dot{-}}$) créées par excitation de la duroquinone Q en solution, en fonction du solvant et de la température.

1) Principe et généralités

L'éclair d'excitation est produit par la décharge d'un condensateur entre les deux électrodes d'une lampe contenant un gaz sous faible pression.

La figure 1 représente le schéma simplifié du circuit de décharge d'un condensateur de capacité C chargé initialement au potentiel V_o. La résistance R du circuit est localisée principalement dans la lampe à décharges. La self-inductance L est répartie sur toutes les différentes parties du circuit : condensateur, lampe, lignes de connexion et interrupteur. Le courant de décharge est i.

L'application de la loi d'Ohm à ce circuit conduit à l'équation différentielle linéaire du deuxième ordre à coefficients constants sans second membre

$$L \frac{d^2 i}{dt^2} + R \frac{d i}{dt} + \frac{i}{C} = 0$$

dont les solutions i dépendent de la valeur du discriminant

$$\Delta = R^2 - \frac{4 L}{C}$$

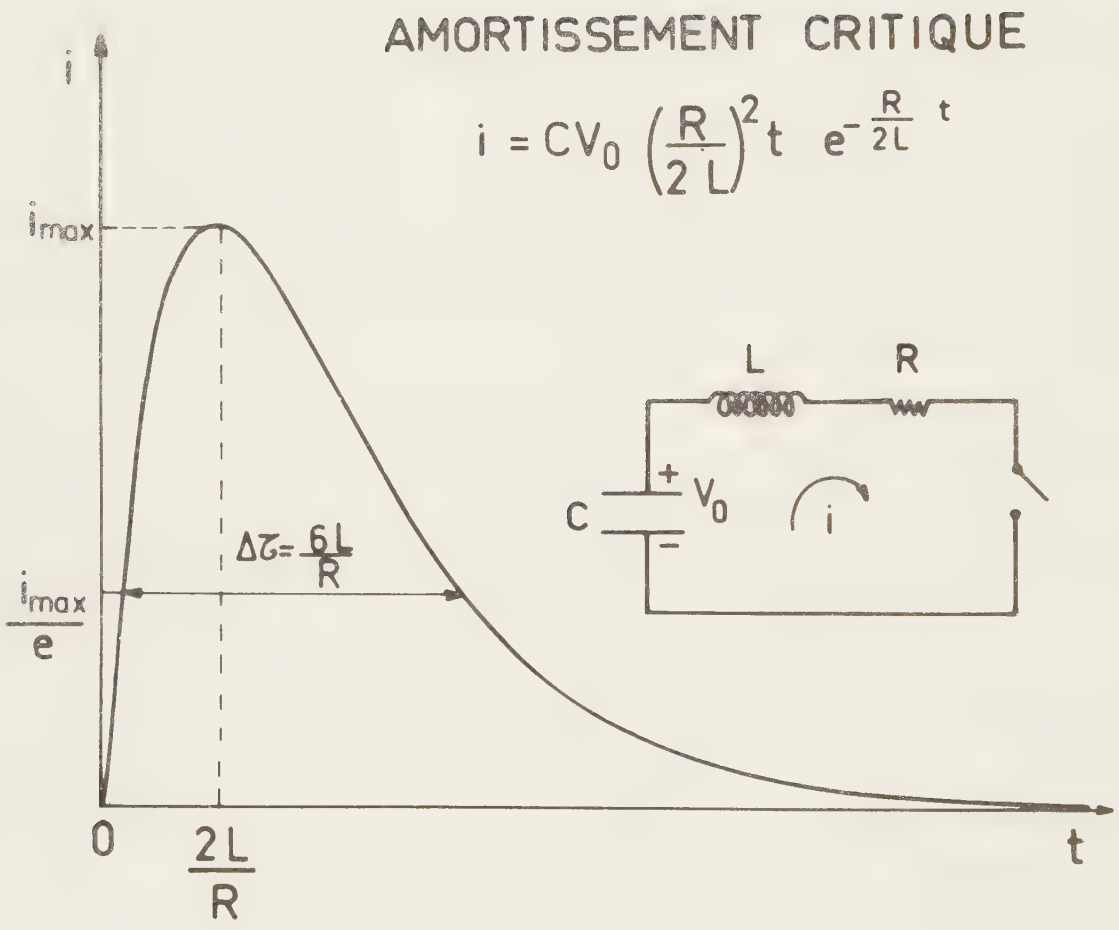


Fig. 1 : Schéma de principe du circuit de décharge d'un condensateur et variation du courant de décharge i en fonction du temps t dans les conditions du régime d'amortissement critique.

$\Delta > 0$ correspond au régime d'amortissement, $\Delta = 0$ au régime d'amortissement critique et $\Delta < 0$ au régime oscillatoire amorti.

Les meilleures conditions de décharge sont obtenues pour le régime critique ($\Delta = 0$), par conséquent pour

$$R = 2\sqrt{\frac{L}{C}}$$

Le courant de décharge est alors :

$$i = CV_o\left(\frac{R}{2L}\right)^2 \quad t \quad \exp\left(-\frac{R}{2L}\, t\right) \qquad (1)$$

Sa variation en fonction du temps est donnée dans la figure 1. Il est maximum lorsque

$$\frac{di}{dt} = 0 \text{ soit à } t = \frac{2L}{R}$$

et égal à :

$$i_{max} = \frac{CV_o}{e} \cdot \frac{R}{2L}$$

Par suite, la largeur de l'impulsion de courant $\Delta\tau$ mesurée à 1/e est

$$\Delta\tau = 6\,\frac{L}{R} = \frac{3}{2}\,RC \qquad (2)$$

Cette expression montre que pour réaliser une décharge rapide, il faut d'une part réduire au maximum la self-inductance L et la capacité C et d'autre part ajuster la résistance R afin d'être dans les conditions du régime d'amortissement critique.

La forme et les dimensions de la lampe à décharges, où est localisée la résistance R, déterminent en grande partie la durée de la décharge, et par conséquent, la durée de l'éclair lumineux. Lindqvist[3] a trouvé que la résistance des lampes à décharges était proportionnelle à la largeur du tube où a lieu la décharge et inversement proportionnelle à sa section.

Par ailleurs, l'expression (2) montre que plus la capacité est faible, plus la décharge est rapide. Si on diminue la capacité, il faut augmenter la tension de charge V_o du condensateur pour obtenir la même quantité d'énergie dissipée. Dans ces conditions, on augmente la self-inductance L en raison, entre autres, de la nécessité d'écarter les électrodes HT de la lampe pour

éviter l'auto-amorçage et de la nécessité d'une isolation plus importante du circuit. Par suite, les caractéristiques de la lampe changent et la décharge peut devenir oscillante ($\Delta < 0$). On voit que dans la pratique, il devient beaucoup plus difficile de concilier tous ces facteurs. Notons aussi que la résistance R de la lampe varie pendant la décharge.

Pour obtenir néanmoins des intensités lumineuses suffisantes sans trop augmenter la self-inductance L, il est alors préférable d'utiliser plusieurs lampes à décharges. Mais dans ce cas, la synchronisation des éclairs produits par les différentes lampes introduit une nouvelle difficulté que l'on peut résoudre en adoptant, comme l'a montré Lindqvist[3] un circuit de décharge parallèle-série. Dans un tel circuit, les condensateurs sont chargés en parallèle et déchargés en série dans les lampes.

Conscient de ces difficultés techniques, nous avons réalisé un montage de spectroscopie par éclair conventionnelle inspiré des appareils de Linschitz[2,4,5].
La figure 2 en donne le schéma général.

2) Le système d'excitation

2.1) le circuit de décharge :

La source d'excitation est constituée par quatre lampes à décharges reliées à quatre condensateurs. Ceux-ci sont chargés en parallèle et déchargés simultanément en parallèle dans les lampes. Le circuit de décharge (fig. 3) comporte quatre circuits indépendants composés chacun d'un condensateur C, d'une lampe à décharges L et d'une résistance d'amortissement R_a, ayant pour seul point commun, dans le circuit de décharge, la demi-sphère haute tension de l'éclateur à trois électrodes. L'un des circuits indépendants est indiqué en trait fort dans le schéma de la figure 3, le point A étant le point commun.

Ainsi d'une part, chaque condensateur ne peut se décharger que dans la lampe correspondante, et d'autre part, les quatre lampes sont sollicitées simultanément lorsque l'éclateur devient conducteur. Par conséquent, un tel circuit permet d'assurer un déclenchement simultané des décharges des quatre condensateurs dans les quatre lampes.

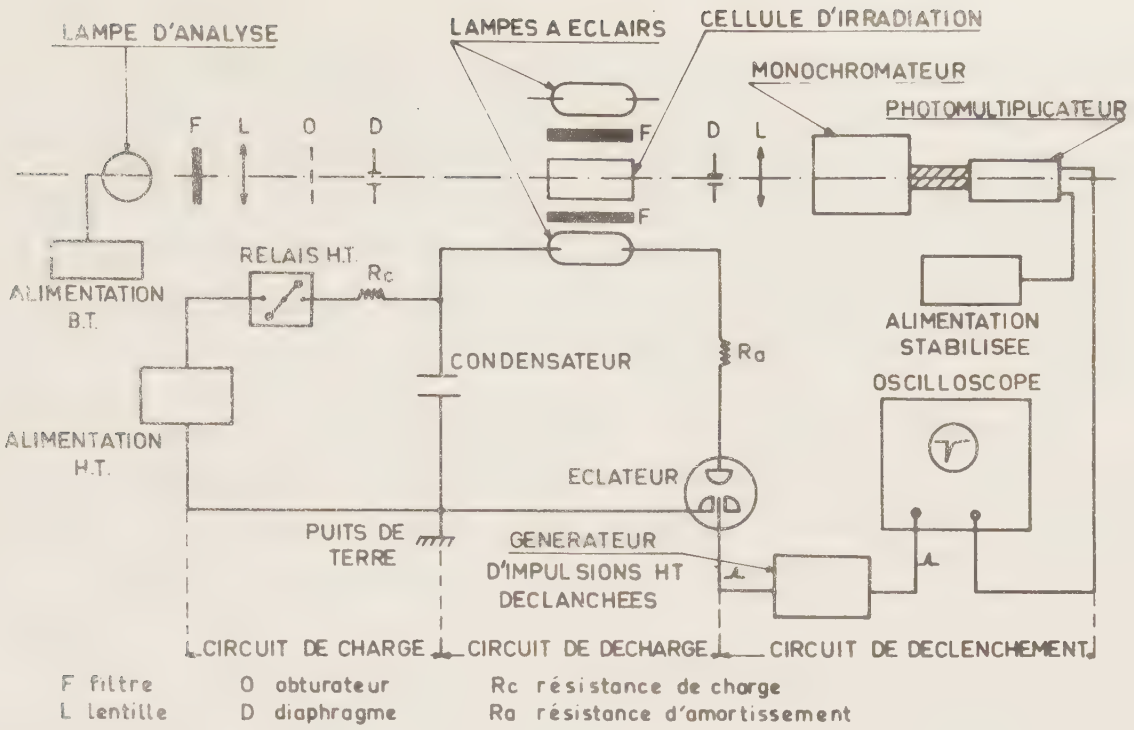


Fig. 2 : Schéma général de l'appareil de spectroscopie par éclair conventionnelle"microseconde".

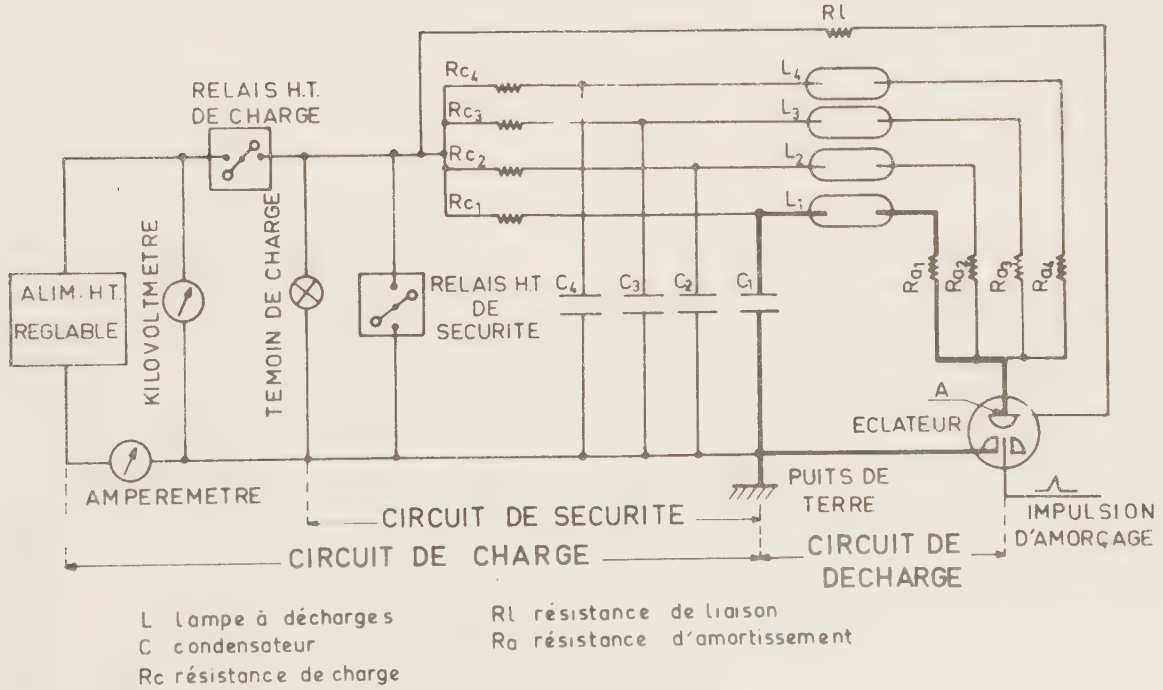


Fig. 3 : Schéma des circuits de charge, de décharge et de sécurité associés aux quatre lampes à décharges.

Les condensateurs de marque Hivotronic, d'une capacité de 2 μF chacun, peuvent être chargés à une tension maximale de 15 kV. Chacun d'eux peut donc fournir une énergie électrique de 225 J, ce qui donne une énergie maximale de 900 J pour notre montage. Les valeurs des résistances d'amortissement $R_a \simeq 0,1\ \Omega$ constituées d'un fil de résistivité élevée et mécaniquement très robuste sont ajustées afin d'être dans les conditions du régime d'amortissement critique.

Pour diminuer au maximum la self répartie dans les liaisons entre les différents éléments du circuit de décharge (lampe, condensateur, résistance d'amortissement, éclateur), nous avons utilisé du ruban de cuivre de 35 μm d'épaisseur mécaniquement protégé par une gaine isolante.

2.2) les circuits de charge, de décharge et de sécurité :

La figure 3 donne le schéma détaillé de l'ensemble des circuits de charge, de décharge et de sécurité pour les quatre lampes à décharges. Les quatre condensateurs sont chargés en parallèle à la tension désirée délivrée par une alimentation haute tension (H.T.) réglable de 0 à 15 kV, et mesurée par un kilovoltmètre (graduation de 0 à 20 kV). Celui-ci est un microampèremètre (Exaprécis, calibre 200 μA, classe 1) en série avec une résistance de mesure HT de 100 $M\Omega$. Par ailleurs, un ampéremètre (Exaprécis, classe 1, graduations de 10 μA à 0,2 A) doté d'une cellule à minimum permet de contrôler la charge avec précision en fixant la fin de charge pour une valeur choisie du courant de charge.

Quatre résistances de charge R_c, de 330 $k\Omega$ chacune, montées entre chaque condensateur et l'alimentation H.T. limitent le courant maximum au début de la charge.

Quand la charge est terminée, un relais H.T. à fort isolement (double rupture de circuit) fermé pendant la charge, s'ouvre et isole ainsi, de la décharge, l'alimentation H.T. La fin de charge est indiquée par un témoin de charge composé d'une lampe néon et d'une résistance de 200 $M\Omega$ en série. Elle signale, par ailleurs, par les impulsions lumineuses dues à ses oscillations de relaxation, la présence de haute tension aux bornes des condensateurs.

D'autres dispositifs de sécurité protègent l'utilisateur en cas de fausse manoeuvre ou de panne de secteur. Le pupitre de commande indique les états électriques successifs du montage. A tout moment de la séquence de tir, des arrêts-sécurité provoquent, par la fermeture du rélais H.T. de sécurité (relais à double rupture de circuit), la décharge des condensateurs en maintenant leurs armatures à la masse. Celle-ci est constituée par un puits de terre réalisé spécialement pour le montage. Un feuillard de cuivre relie ce puits à l'appareil.

2.3) les lampes à décharges :

Les lampes à décharges (fig. 4) réalisées au laboratoire, sont fabriquées à partir d'un tube linéaire de silice de synthèse (spectrosil) de 57 mm de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur comportant à chaque extrémité un rodage femelle en quartz très pur. Sur chaque rodage sont scellés à la picéine des porte-électrode en acier inoxydable sur lesquels sont brasées des électrodes en tungstène de 4 mm de diamètre. La distance entre les deux électrodes est de 75 mm. Le remplissage du tube à la pression désirée du gaz choisi s'effectue sur une rampe à vide à travers deux canaux ménagés dans chaque porte-électrode.

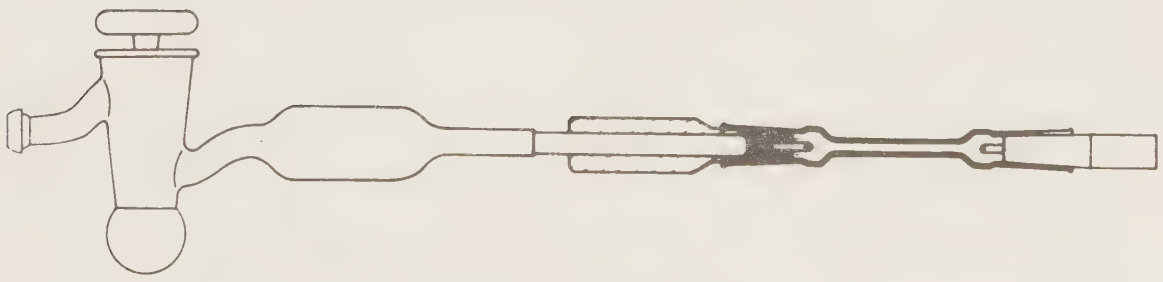


Fig. 4 : Coupe longitudinale d'une lampe à décharges.

Un réflecteur (fig. 5) en dural (AU 4G) composé de quatre ellipses ayant un foyer central commun renferme les quatre lampes disposées aux autres foyers parallèlement à l'axe optique du système d'analyse. La cellule d'irradiation, contenant la solution étudiée, est placée sur cet axe au foyer central commun. Un tel montage (Fig. 5) permet de concentrer le maximum de lumière émise sur la cellule d'irradiation.

On peut interposer, entre chaque lampe et la cellule d'irradiation, des filtres montés sur un support et que l'on peut changer selon le domaine désiré de longueurs d'onde d'excitation. Dans notre étude, nous avons le plus souvent utilisé des filtres Corning 7-54 transmettant 50% de lumière entre 255 et 385 nm.

2.4) le circuit de déclenchement :

Les quatre lampes sont remplies à une pression au dessus de la limite d'auto-ionisation du gaz. Elles sont déclenchées simultanément en parallèle, par l'intermédiaire de l'éclateur, par une même impulsion H.T. d'amorçage obtenue de la façon suivante. Le déclenchement extérieur du balayage de l'oscilloscope (fig. 6) fournit à sa sortie une impulsion retardée dont les caractéristiques électriques sont suffisantes pour amorcer un thyristor, provoquant ainsi la décharge d'un condensateur (1 μF) dans l'enroulement primaire d'un transformateur d'impulsions H.T. $\left(\text{EG et G, type TR 153, } \frac{N_1}{N_2} = \frac{300\ V}{7000\ V}\right)$.

On produit ainsi, dans l' enroulement secondaire relié à l'éclateur, l'impulsion d'amorçage HT (7 kV) négative par rapport à la masse (fig. 6).

L'éclateur à trois électrodes ou trigatron ou Spark-Gap, réalisé au Laboratoire, est constitué de deux demi-sphères dont l'une est portée à la haute tension, l'autre étant maintenue au potentiel zéro. L'arc n'a pas lieu spontanément à la tension de fonctionnement du montage, mais il est obtenu grâce à l'impulsion d'amorçage que l'on établit entre la demi-sphère à la masse et une troisième électrode isolée qui lui est centrale. On réalise ainsi un interrupteur H.T. à fermeture rapide.

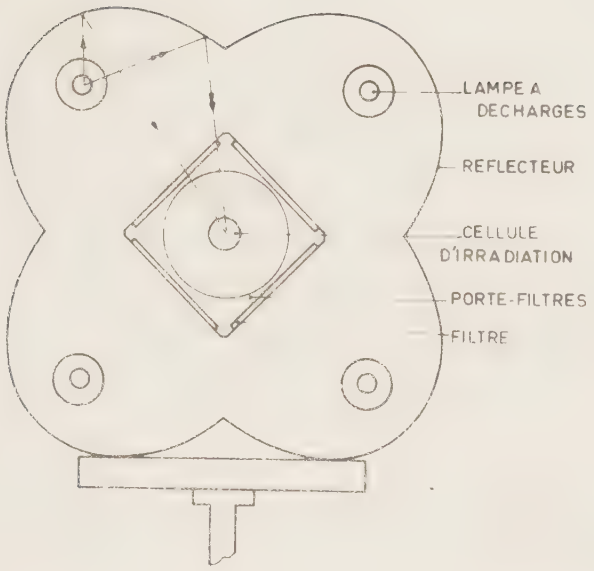


Fig. 5 : Coupe transversale de la partie excitation de l'appareil de spectroscopie par éclair " microseconde " .

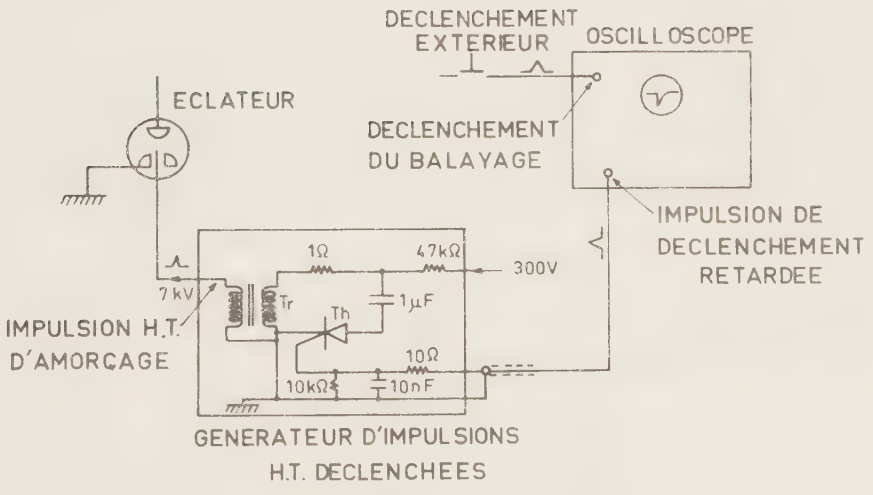


Fig. 6 : Schéma du circuit de déclenchement de l'éclair d'excitation.

optimisation de la durée de l'éclair :

Porter[6] a montré l'existence d'une corrélation entre la durée de l'éclair et son énergie totale. Or l'énergie électrique maximale ($W = \frac{1}{2} CV^2$) est déterminée par le choix de la capacité du banc de condensateurs et de sa tension de charge. Par conséquent, une fois que l'on a choisi une énergie, en fonction du problème que l'on se propose de résoudre, la durée de l'éclair dépend d'une part, comme nous l'avons vu au paragraphe I-1, de la self-inductance et de la résistance du circuit de décharge, et d'autre part de la nature du gaz de remplissage des lampes.

Nous avons réduit au minimum la self du circuit de décharge (Parag. I-1) et ajusté la résistance d'amortissement pour satisfaire aux conditions du régime d'amortissement critique.

Les gaz rares, voire même l'oxygène et l'azote, sont habituellement utilisés pour le remplissage des lampes à décharges. Mais avant de discuter les raisons de notre choix, il nous faut préciser la définition de la durée de l'éclair $\Delta\tau$.

2.5.1) définitions de la durée de l'éclair :

Le profil de l'éclair en fonction du temps (fig.7) se compose d'une première phase correspondant à la dissipation de la majeure partie de l'énergie électrique et d'une deuxième phase due à une émission différée à partir d'états excités de longue durée de vie du gaz. Cette deuxième phase ou "trainée" de l'éclair allonge la durée de l'éclair. Nous distinguons donc la durée de l'éclair $\Delta\tau(1/e)$ mesurée à 1/e du maximum d'intensité lumineuse qui caractérise la première phase, et $\Delta\tau(1/10)$ mesurée au $1/10^e$ de ce maximum, qui rend compte de l'importance de la trainée lumineuse (fig. 7).

2.5.2) Influence du gaz de remplissage sur la durée de l'éclair. Choix de l'oxygène :

Claesson et Lindqvist[7] ont constaté qu'à pression égale de gaz, les rendements lumineux étaient très voisins pour l'argon et l'oxygène. L'argon, dont le retard à l'amorçage est inférieur à celui de l'oxygène, permet, pour une même tension de charge, l'emploi de pressions environ dix

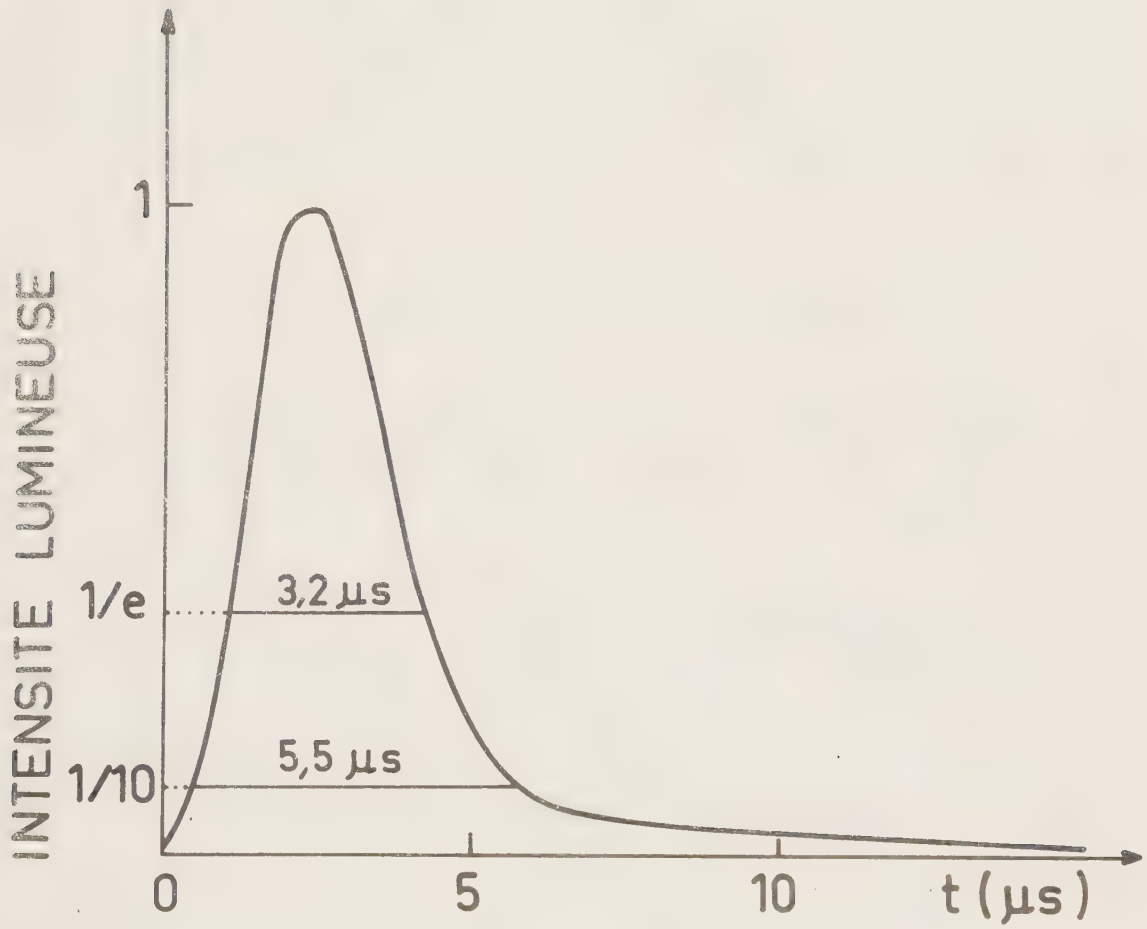


Fig. 7 : Variation de l'intensité lumineuse de l'éclair d'excitation en fonction du temps (C = 8 µF, V = 11 kV, p (O_2) = 2 Torr).

ons plus fortes et assure ainsi un rendement lumineux accru de 30% environ par rapport à l'oxygène. Cependant, il présente l'inconvénient de devoir être renouvelé fréquemment car la dissociation de la silice du tube avec formation d'oxygène lors de la décharge, provoque une augmentation importante du retard à l'amorçage.

Mais par ailleurs, la trainée de l'éclair est beaucoup moins importante dans l'oxygène que dans l'argon ou le xénon [8]. C'est donc en raison d'une durée d'éclair $\Delta\tau(1/10)$ plus courte que nous avons choisi l'oxygène comme gaz de remplissage. L'expérience montre que l'air pouvait avantageusement remplacer l'oxygène pur.

2.5.3) Effets du potentiel de charge et de la pression en oxygène sur l'intensité lumineuse :

La figure 8 montre que le nombre de photons augmente de façon sensiblement linéaire quand la pression en oxygène diminue ou quand le potentiel de charge augmente.

2.5.4) Effet du potentiel de charge sur la durée de l'éclair :

La relation (2) $\Delta\tau(1/e) = \frac{3}{2}$ RC montre qu'à capacité constante, la durée de l'éclair $\Delta\tau(1/e)$ ne devrait pas dépendre de l'énergie déchargée. Cette loi est sensiblement suivie lorsqu'on augmente le potentiel de charge des condensateurs. A pression en oxygène constante, la durée de l'éclair $\Delta\tau(1/e)$ augmente relativement lentement avec le potentiel de charge alors que $\Delta\tau(1/10)$ croît rapidement indiquant que la trainée de l'éclair devient de plus en plus importante.

Nous avons choisi pour les besoins de notre étude, une tension de charge comprise entre 11 et 12 kV correspondant à une énergie électrique de 500 à 600 J.

2.5.5) Effet de la pression d'oxygène sur la durée de l'éclair :

A potentiel de charge constant, $\Delta\tau(1/e)$ et $\Delta\tau(1/10)$ n'augmentent que légèrement avec la pression en oxygène. Dans notre étude, les lampes étaient remplies à des pressions comprises entre 2 et 3 Torr.

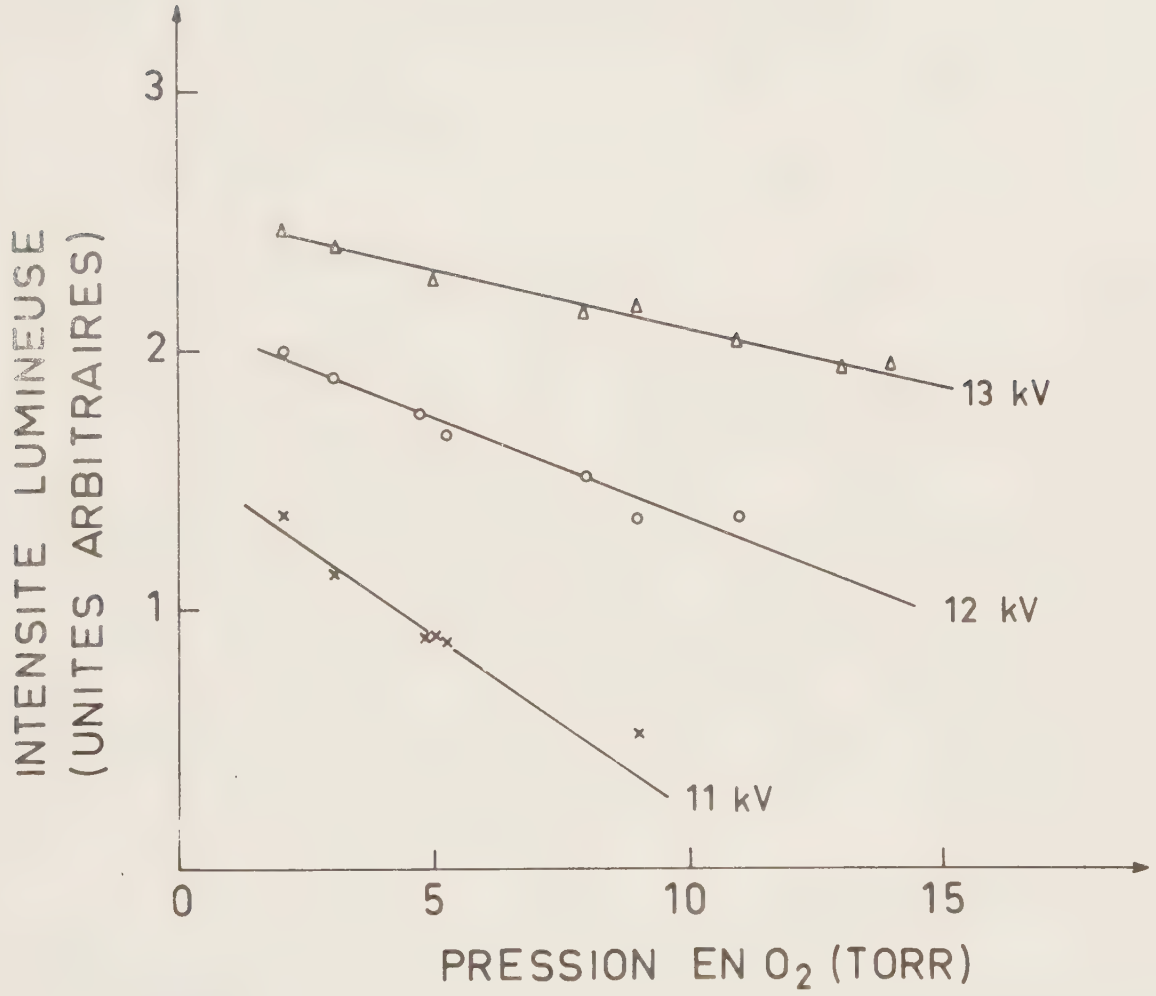


Fig. 8 : Variation de l'intensité lumineuse de l'éclair en fonction de la pression en oxygène de la lampe et du potentiel de charge des condensateurs.

Pour une pression en oxygène de 2 Torr et un potentiel de charge de 11 kV, la durée de l'éclair (fig. 7) est de 3,2 µs à 1/e et de 5,5 µs à 1/10e de l'intensité maximale.

3) Le système d'analyse :

Le système d'analyse (fig. 2) comprend une source continue de lumière d'analyse, un monochromateur, un photomultiplicateur (PM) et un oscilloscope muni d'une caméra.

3.1) La source d'analyse :

Notre montage permet indifféremment l'utilisation de deux sources de lumière continue (Bausch et Lomb), une lampe à filament de tungstène (Osram 64640, 150 W) pour le domaine visible et une lampe au xénon (Osram XBO, 150 W/1) pour le domaine ultra-violet (U.V.). L'alimentation continue est régulée en tension dans l'un et l'autre cas.

Un obturateur constitué principalement d'un aimant rotatif (Kuhnke, type D) évite l'exposition inutile de la solution et du PM à la lumière d'analyse entre chaque mesure.

Une lentille de quartz donne un faisceau de lumière parallèle qui traverse la cellule d'irradiation. A sa sortie, il est focalisé par une deuxième lentille sur la fente d'entrée d'un monochromateur.

3.2.) Le monochromateur :

Un jeu de trois réseaux (U.V., visible, proche I.R.) rapidement interchangeables d'un monochromateur (Bausch et Lomb, type 33-86-25) permet l'analyse entre 200 nm et 1,6 µm. La dispersion du réseau U.V. (200 à 400 nm) est de 3,2 nm/mm et celle du réseau visible (350 à 800 nm) de 6,4 nm/mm.

3.3.) La détection :

Le signal lumineux issu du monochromateur est converti en signal électrique par un photomultiplicateur (PM). Les mesures ont été effectuées à l'aide de trois PM Radio technique (56 UVP, 56 TVP et 56 CVP de réponse spectrale S13, S20 et S1 respectivement). Le montage électronique qui leur est

associé (fig. 9a) permet la détection de flux lumineux continu et d'impulsions de forte amplitude. Le rapport signal sur bruit du PM peut être amélioré en jouant sur sa haute tension d'alimentation et en utilisant dix de ses dynodes au lieu des quatorze disponibles (fig. 9b).

L'oscilloscope permettant de faire des lectures d'une précision de 5%, nous avons vérifié à l'aide de filtres neutres étalonnés (MTO) que la réponse du PM était linéaire à mieux que 5% dans les conditions expérimentales. Le temps de réponse du PM est de 120 ns pour une résistance de charge du PM de 500 Ω , les capacités parasites étant évaluées à 100 pF. Il est de 500 ns pour 2,5 kΩ , de 1,5 µs pour 10 kΩ et de 13 µs pour 50 kΩ .

3.4.) La visualisation :

Le signal amplifié est enregistré sur un oscilloscope (Tektronix, type 556) équipé d'un tiroir comparateur différentiel (Tektronix, type W) et il est photographié par une caméra (Tektronix, type C 12) chargée avec du film Polaroïd (3000 ASA).

Les courbes observées sur l'écran, ou oscillogrammes, donnent juste après l'éclair la variation en fonction du temps de l'intensité I_t de la lumière transmise à travers la cellule. La variation de densité optique du milieu éclairé est relié à l'intensité I_t par :

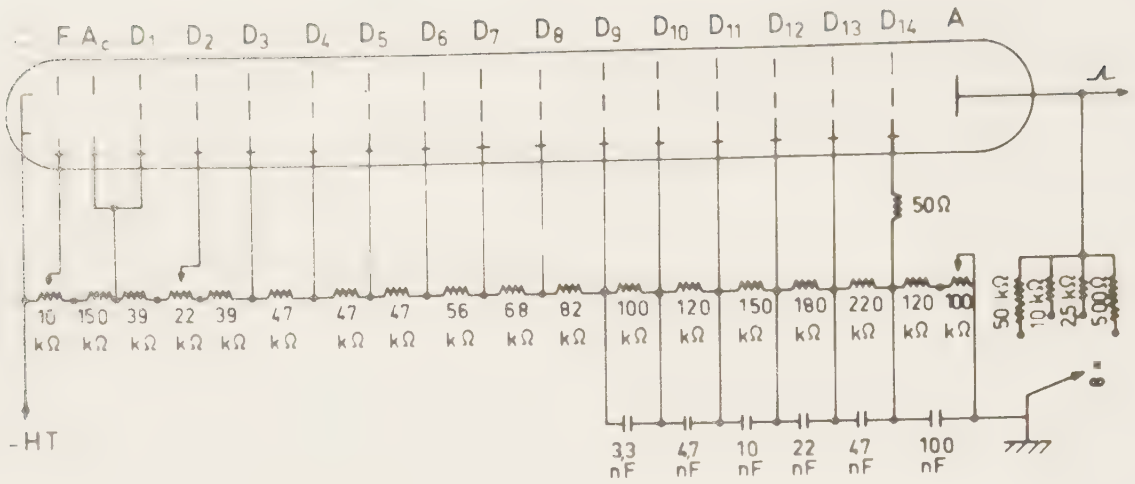
$$\Delta D = \log \frac{Io}{I_t}$$

où I_o est l'intensité transmise par la cellule avant l'éclair.

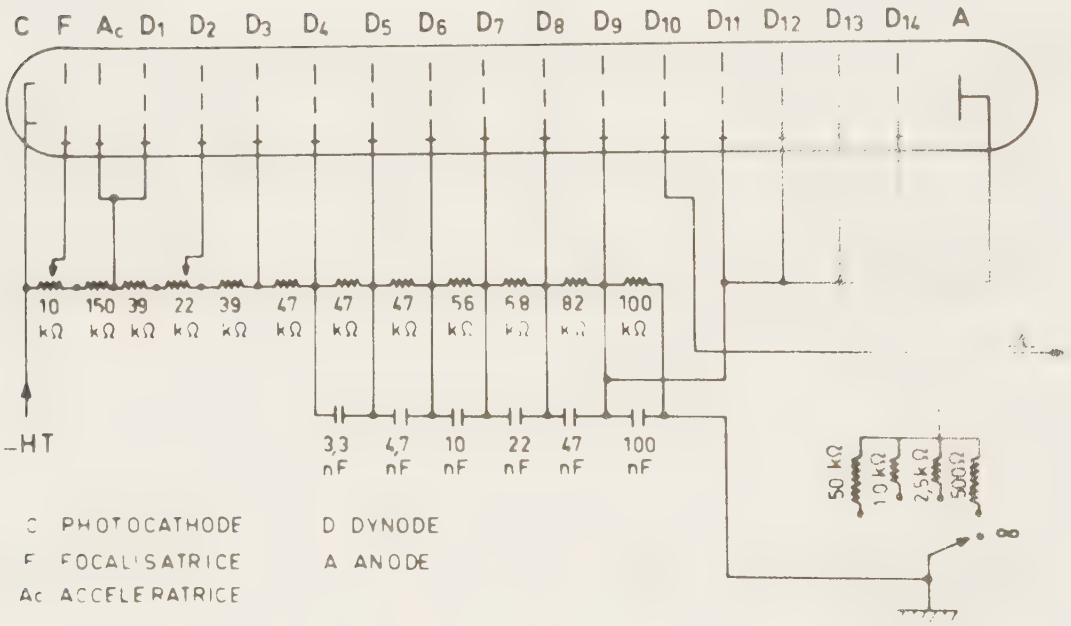
4) Les cellules d'irradiation :

Nous avons utilisé deux types de cellules d'irradiation cylindriques en silice de synthèse de 12,5 mm de diamètre intérieur et de 5 cm de trajet optique.

La première est utilisée principalement à température ambiante; c'est un simple cylindre (fig. 10a) où les solutions peuvent être introduites et changées après chaque éclair par la technique de la seringue (Cf Parag. III-12).



a) 14 DYNODES



b) 10 DYNODES

Fig. 9 : Schémas de répartition des potentiels inter-dynodes des photomultiplicateurs (56 UVP et 56 TVP) :
a) entre 14 dynodes, b) entre 10 dynodes.

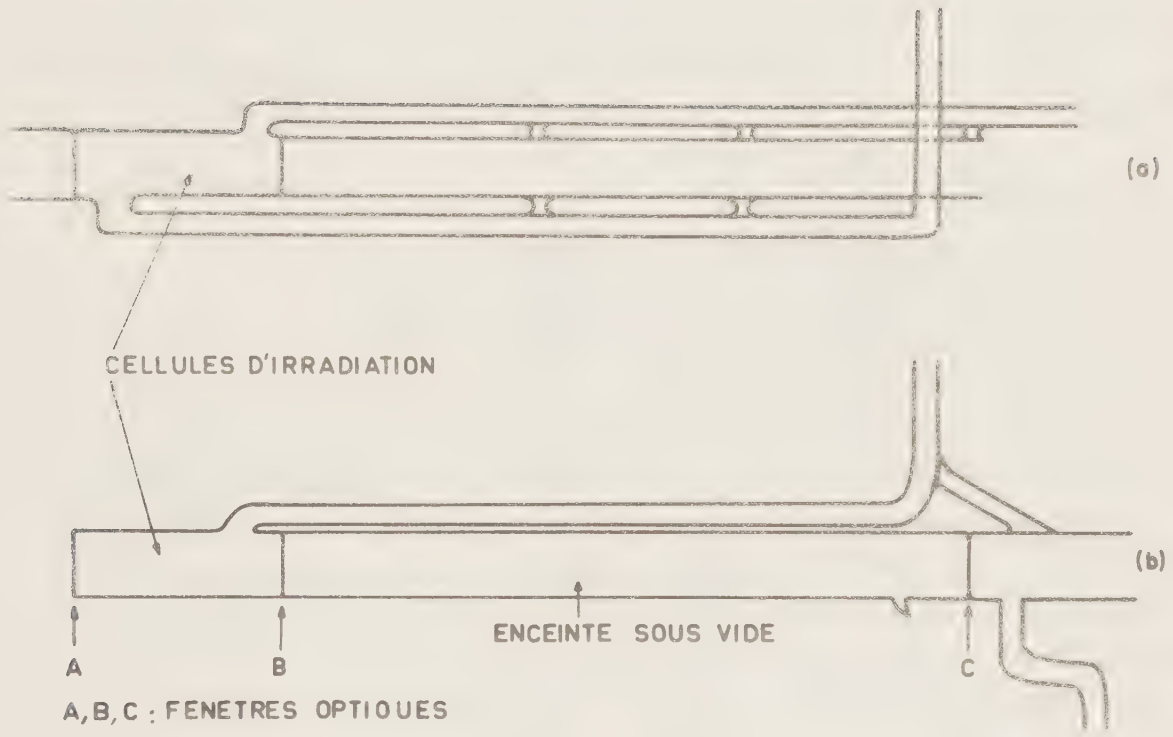


Fig. 10 : Cellules d'irradiation utilisées pour les études
a) à température ambiante,
b) en fonction de la température.

La deuxième[4] est plus spécialement utilisée pour les études entre + 25° C et - 165° C. Pour éviter la formation de givre sur les fenêtres optiques A et B de la cellule (Fig. 10b, 11) deux dispositifs ont été mis en oeuvre :

a) La circulation d'azote gazeux froid et sec nécessaire au refroidissement des solutions (Cf. Parag. I-5) évite le givrage de la fenêtre A.

b) La fenêtre B est isolée thermiquement par une enceinte sous vide délimitée par les fenêtres B et C. La fenêtre C est, par ailleurs, balayée par un courant d'azote sec ou d'air sec.

5) Le système de refroidissement :

Afin d'accroître la durée de vie des espèces transitoires, nous avons mis au point un système de refroidissement des solutions[4] qui permet de réguler la température entre + 25° C et - 165° C à $\pm$ 0,2° C. Il consiste à vaporiser de l'azote liquide à l'aide d'une résistance chauffante (60 Ω). L'azote gazeux froid produit est transféré dans un dewar transparent en silice de synthèse contenant la cellule d'irradiation, le fond du dewar étant constitué de deux fenêtres optiques (fig. 11). En réglant l'intensité de chauffage I_c de la résistance et par conséquent le débit d'azote gazeux froid, il est possible de faire varier la température de façon continue. La température de la solution est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan placé sur la paroi extérieure de la cellule d'irradiation et relié à un enregistreur (MECI Speedomax, type 60 000). Nous avons vérifié à l'aide de deux thermocouples que la température était la même à l'intérieur qu'à l'extérieur de la cellule. Pour une intensité de chauffage I_c donnée, la température θ correspondante reste constante, sans précaution particulière, pendant plus de trente minutes. Pour des temps plus longs, il suffit de faire varier légèrement I_c pour rester à la température θ.

6) Le système du double-éclair d'excitation :

En collaboration avec les électroniciens du Laboratoire B. FOURMAN, D. MATHIEU et G. TEVANIAN, nous avons modifié l'appareil de spectroscopie par éclair pour permettre l'excitation, par un deuxième éclair, des molécules portées à l'état triplet par un premier éclair. On peut ainsi analyser

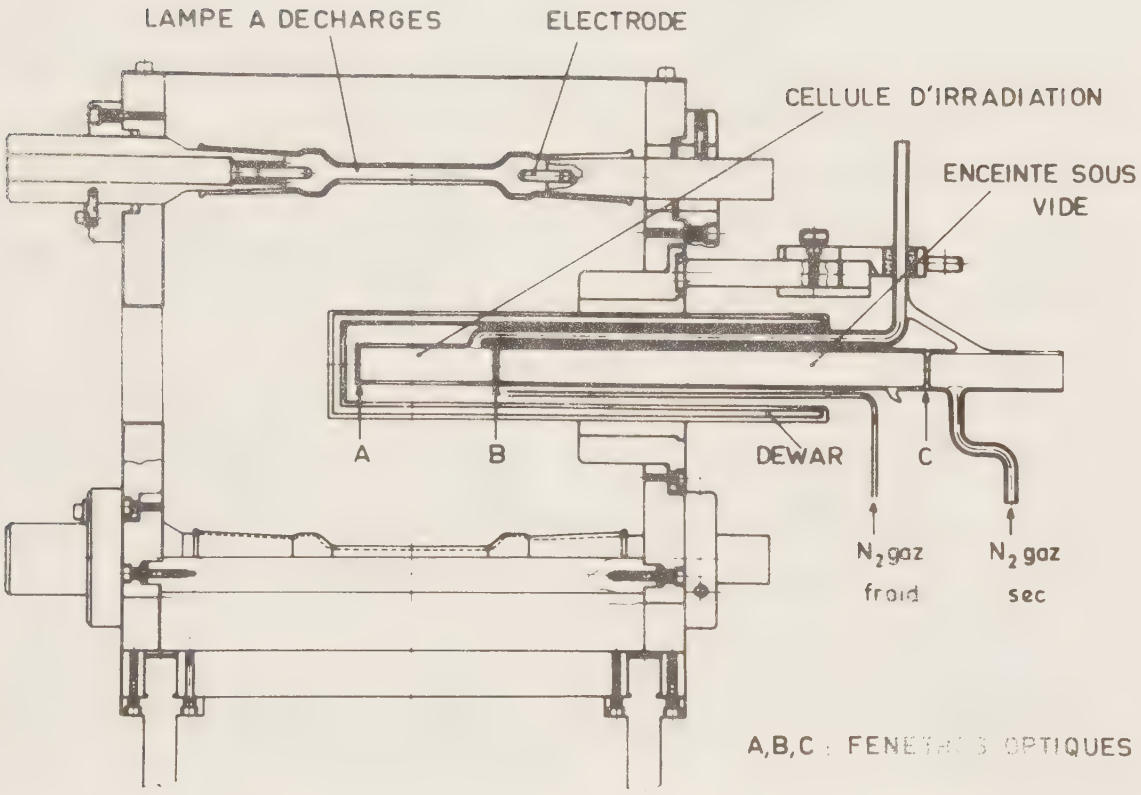


Fig. 11 : Coupe longitudinale de la partie excitation de l'appareil de spectroscopie par éclair conventionnelle " microseconde ". Montage pour les études en fonction de la température.

e mécanisme de processus d'absorption biphotoniques dans les molécules aromatiques, et en particulier leur photoionisation si l'énergie du second éclair est suffisante.

Dans le montage de spectroscopie par éclair décrit précédemment (Parag. I-2.1.), les quatre lampes à décharges ont été couplées deux à deux, et nous avons introduit un deuxième éclateur commandé par un second générateur d'impulsions H.T. déclenchées (fig. 12). On réalise ainsi, par l'intermédiaire d'une diode H.T. (RTC, type BY 35), deux circuits identiques et électriquement indépendants l'un de l'autre pendant la décharge. Chaque paire de lampes produit un éclair ayant les mêmes caractéristiques ($\Delta\tau$) que dans l'appareil non modifié mais avec une énergie deux fois moindre. Pour une tension de charge des condensateurs de 11 kV, l'énergie électrique est de 250 J pour chaque éclair.

L'écart Δt_r entre les deux éclairs, réglable de 0 à 50 s, est déterminé par la base de temps de l'oscilloscope. Déclenchée par un signal extérieur, celle-ci engendre après le temps Δt_r une impulsion de déclenchement retardée, le temps Δt_r étant par ailleurs une fraction de la durée d'un balayage de la base de temps.

L'impulsion de déclenchement du balayage et l'impulsion de déclenchement retardée (avec le retard Δt_r) attaquent successivement les générateurs d'impulsions respectifs.

L'appareil peut produire un éclair unique, comme dans la technique initiale, en affichant un retard nul.

Les lampes d'une même paire sont placées à l'opposé l'une de l'autre dans le réflecteur. La solution étudiée est ainsi irradiée symétriquement par l'un ou l'autre éclair.

Des jeux de filtres interposés entre la cellule et les lampes permettent d'utiliser deux domaines d'excitation différents.

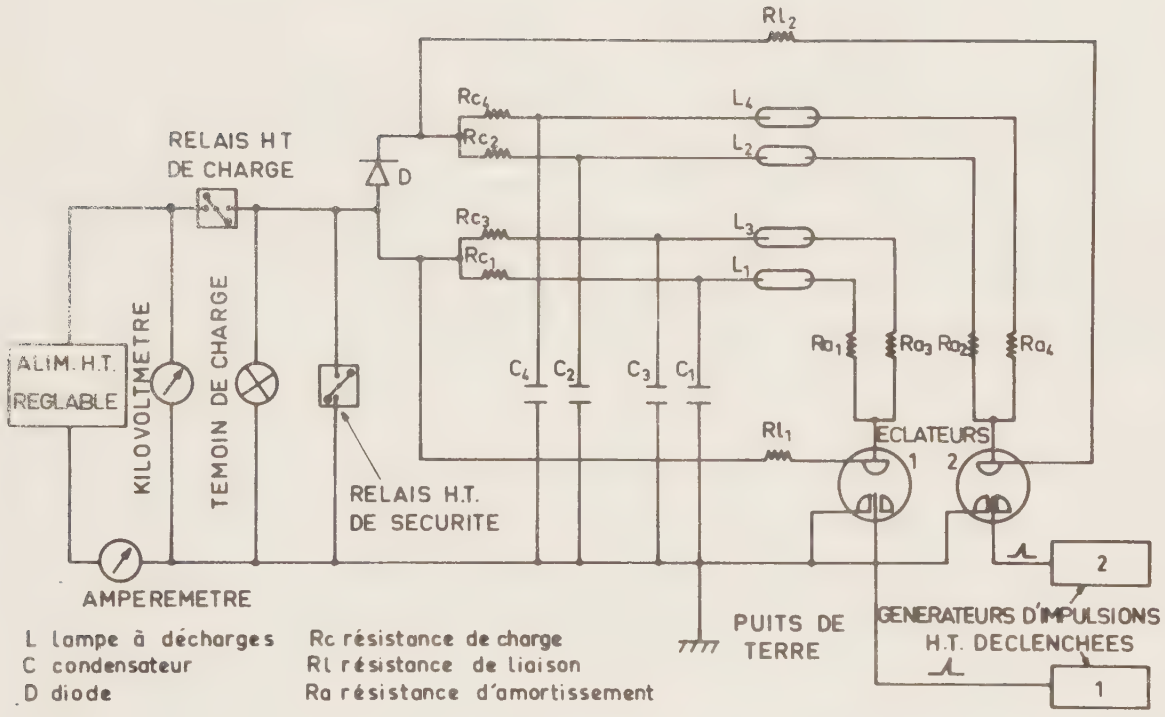


Fig. 12 : Schéma des circuits électriques (charge, décharge, sécurité) du montage du double éclair d'excitation).

CHAPITRE II

APPAREIL DE SPECTROSCOPIE PAR ECLAIR LASER

Nous avons utilisé un appareil de spectroscopie par éclair laser mis au point à l'Institut de Pathologie Cellulaire (Hôpital du Kremlin - Bicêtre, service du Professeur M. Bessis) par R. Bensasson, B. Amand, C. Salet, B. Cavadini, M. Bazin et R. Lajeunie. Sa résolution temporelle est de l'ordre de 30 ns. Il nous a permis d'approfondir l'étude des mécanismes mettant en jeu les espèces transitoires déjà observées par la technique de spectroscopie par éclair conventionnelle.

1) Généralités et principe de fonctionnement :

Les caractéristiques des lampes à décharges utilisées comme source d'excitation ont longtemps limité la technique de spectroscopie par éclair à une résolution temporelle de l'ordre de la microseconde.

L'apparition des lasers déclenchés a permis de lever cette limitation.

Les lasers déclenchés les plus courants, à rubis ou à verre dopé au néodyme, sont des sources intenses émettant des impulsions lumineuses extrêmement brèves de quelques nanosecondes, mais ils présentent l'inconvénient en photochimie d'émettre dans les domaines visible (694 nm) et infrarouge (1060 nm).

Le développement de la technologie de la conversion de fréquence et de l'amplification permet actuellement d'obtenir des longueurs d'onde dans le visible et l'ultra-violet (530, 353 et 265 nm pour le verre dopé au néodyme) avec une énergie suffisante pour être utilisée en spectroscopie par éclair.

Nous avons utilisé comme source d'excitation un laser à verre dopé au néodyme émettant des éclairs d'une durée de 30 ns à 353 nm et 265 nm après triplement ou quadruplement en fréquence.

Le schéma simplifié du montage est donné dans la figure 13. On distinguera deux parties :

a) le système d'excitation constitué par le laser et les convertisseurs de fréquence.

b) le système d'analyse monté en spectrophotométrie cinétique.

L'oscillateur laser et l'amplificateur, déclenchés simultanément, délivrent une impulsion amplifiée de 1060 nm. Après deux conversions de fréquence successives par des cristaux de KDP en 530 et 265 nm (ou 353 nm), elle est condensée par une lentille cylindrique sur un volume réduit (de 10 mm de long et 1 mm^2 de section) de la cellule d'irradiation contenant la solution étudiée (fig. 15).

La lampe d'analyse déclenchée en même temps que le pompage optique du laser fournit un éclair synchronisé de façon à ce que le maximum de son émission soit atteint au moment de l'impulsion laser. Après avoir traversé la cellule d'irradiation, l'éclair d'analyse, dont le spectre continu est résolu par un monochromateur, est converti en signal électrique par un photomultiplicateur puis visualisé sur l'écran d'un oscilloscope bicanon.

2) Le système d'excitation :

2.1) L'oscillateur :

La cavité oscillatrice du laser utilisé dans notre montage (CGE, CILAS , type VD 230) est équipée d'un barreau cylindrique de verre dopé à 5% d'oxyde de néodyme $Nd_2 O_3$. Ce barreau de 16 mm de diamètre et de 25 cm de longueur est entouré d'une lampe hélicoïdale à éclairs assurant le pompage optique. Un réflecteur cylindrique permet une répartition homogène de l'énergie excitatrice et la concentre sur le barreau.

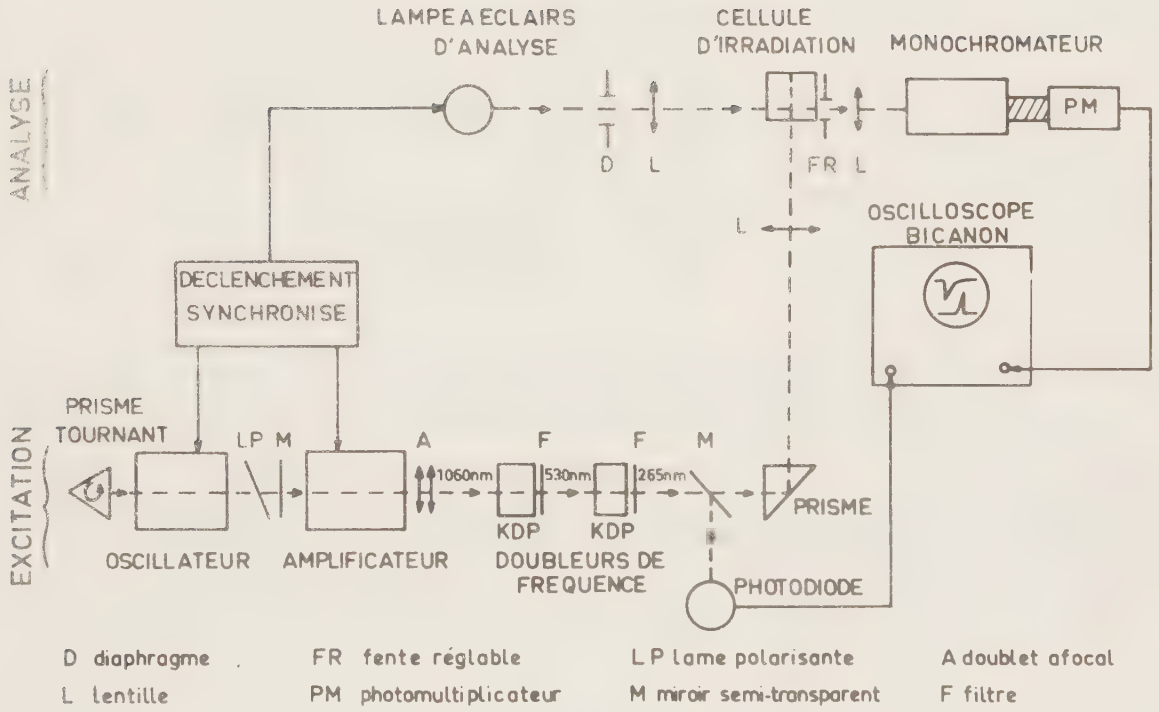


Fig. 13 : Schéma d'ensemble du montage de spectroscopie par éclair laser "nanoseconde".

La cavité du type Fabry-Perot est limitée d'un côté par un miroir semi-transparent et de l'autre par un prisme tournant assurant, pendant un temps très court, le fonctionnement déclenché lorsqu'il est perpendiculaire à l'axe du barreau et parallèle au plan du miroir semi-transparent (fig. 13). La polarisation linéaire de l'onde de sortie est assurée par la présence dans la cavité d'une lame polarisante inclinée à l'angle de Brewster. Le fonctionnement déclenché, obtenu pour une vitesse de rotation du prisme de l'ordre de 300 tours/s, permet d'éviter la succession des pics d'émission induite dus au phénomène de relaxation, et de concentrer toute l'énergie sur un seul d'entre eux .

L'oscillateur laser délivre des impulsions de 3J environ à 1060 nm (transition laser de Nd^{+++}) et d'une durée de 30 ns à mi-hauteur, ce qui correspond à une puissance crête de 100 MW.

2.2.) L'amplificateur :

L'amplificateur est constitué d'un barreau à verre dopé au néodyme de 23mm de diamètre et de 32cm de longueur, entouré de deux lampes hélicoïdales à éclairs qui en assure le pompage optique. Le faisceau laser, issu de l'oscillateur, traverse ce barreau en une seule fois provoquant ainsi la désactivation radiative des atomes excités du néodyme, et par suite l'amplification de l'énergie fournie par l'oscillateur. L'énergie disponible à la sortie de l'amplificateur est de l'ordre de 20J.

Un doublet afocal permet d'augmenter le diamètre du faisceau laser.

2.3) Les convertisseurs de fréquence :

Le faisceau laser est ensuite envoyé dans des convertisseurs de fréquence constitués par des cristaux uniaxes biréfringents d'orthophosphate dihydrogéné de potassium KH_2PO_4 ou KDP, taillés et orientés de façon à ce que dans la direction de propagation du faisceau laser, l'indice ordinaire de réfraction n_o (ν) pour la longueur d'onde 1060 nm du fondamental, soit égal à l'indice extraordinaire n_e (2ν) pour la longueur d'onde 530 nm du deuxième harmonique. Dans ces conditions, la normale au plan de l'onde fondamentale fait un angle d'accord de phase $\theta = 41°20'$ avec l'axe optique du cristal. Rappelons qu'un faisceau polarisé rectilignement est

dit ordinaire si sa direction de polarisation est perpendiculaire au plan défini par l'axe optique du crital uniaxe et le faisceau incident et extraordinaire si sa direction de polarisation est dans ce plan.

Un second cristal de KDP, orienté de façon à ce que l'angle d'accord de phase soit $\theta = 77°40'$ permet d'obtenir l'égalité des indices $n_o(\nu) = n_e(2\nu)$ pour les longueurs d'onde 530 nm du deuxième harmonique et 265 nm du quatrième harmonique.

La génération du troisième harmonique (353 nm) se fait par interaction du fondamental (1060 nm) et du deuxième harmonique (530 nm) dans un cristal de KDP orienté selon $\theta = 58°40'$.

Après les deux doublements de fréquence, on obtient des impulsions de 20 à 30 mJ à 265 nm. L'énergie est un peu plus élevée à 353 nm.

Des filtres appropriés éliminent les longueurs d'onde des faisceaux générateurs, soit 1060 nm après le premier cristal et 530 nm après le second.

Les cristaux KDP étant très hygroscopiques, il faut, pour préserver le poli des faces, éviter une atmosphère humide. Par ailleurs, l'orientation de ces cristaux et l'énergie de sortie sont très sensibles à des écarts de température de quelques dixièmes de degré (réchauffement de la pièce, cadence de tirs élevée...). Afin de remédier à des variations intempestives de l'énergie laser, les cristaux de KDP ont été placés à l'intérieur d'une enceinte isotherme en polystyrène expansé, régulée à $25,0 \pm 0,5°$ C, la température ambiante de la pièce étant maintenue à 20° C environ à l'aide d'un climatiseur Airwell. Dans ces conditions, l'intensité du laser dans l'ultraviolet est reproductible à 15% près environ.

2.4) Mesure relative de l'énergie des impulsions laser :

La détermination des spectres d'absorption des espèces transitoires, point par point, nécessite la connaissance de l'énergie relative de chaque impulsion laser.

Un miroir semi-transparent en quartz, placé sur le trajet du faisceau laser à la sortie du deuxième cristal de KDP, dévie 10% du rayonnement

ultra-violet qui sont captés par une photodiode (ITT, type F 4000) raccordée à une des entrées de l'oscilloscope bicanon (fig. 13). On peut ainsi obtenir une mesure relative de l'énergie de chaque impulsion en visualisant l'éclair laser en même temps que le signal de l'espèce transitoire.

3) Le système d'analyse

3.1) La source d'analyse :

Le système d'analyse est monté, comme pour l'appareil de spectroscopie par éclair conventionnelle, en spectrophotométrie cinétique classique, mais dans ce nouveau montage dont le temps de réponse doit être de l'ordre de la nanoseconde, c'est-à-dire mille fois moins élevé que dans le montage conventionnel, la source d'analyse est une lampe à éclairs. Une source continue aurait dû être mille fois plus intense pour maintenir le même rapport signal sur bruit à la sortie du photomultiplicateur. Elle aurait, par conséquent, endommagé rapidement le PM. Par contre, avec une lampe à éclairs, le PM peut débiter pendant l'impulsion un courant très important (50 m A) et conserver une réponse linéaire.

L'éclair d'analyse est produit par la décharge d'un banc de six condensateurs de 40 µF chacun entre les électrodes d'une lampe hélicoïdale (Verre et Quartz, type VQX 7S 5A) contenant du xénon.

Les condensateurs sont chargés sous une tension de 3 kV, ce qui permet d'obtenir une énergie de 1080 J. L'intensité de l'éclair d'analyse est constante à 0,1% pendant 30 µs environ.

Le faisceau d'analyse est perpendiculaire au faisceau d'excitation. Il est diaphragmé et focalisé sur la cellule d'irradiation à l'intérieur d'une tranche de 1 mm d'épaisseur située contre la face irradiée par l'impulsion laser. Après avoir traversé la cellule, il est délimité par une fente métallique réglable puis focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur.

3.2) Le monochromateur, la détection et la visualisation :

Le monochromateur (Huet, type M 25) dont la dispersion du réseau est de 6 nm/mm est muni d'un jeu de fentes fixes (0,1, 0,2 et 0,5 mm). Il est

raccordé mécaniquement à un photomultiplicateur (RCA, type 1P28, réponse spectrale S5 maximale à 580 nm) dont quatre dynodes sur les neuf disponibles ont été court-circuitées (fig. 14).

Le signal lumineux d'analyse est converti par le PM en signal électrique. Celui-ci est enregistré sur un oscilloscope bicanon (Tektronix, type 556) où il est photographié par une caméra (Tektronix, type C-27) chargée avec des films Polaroïd (3000 ASA).

Afin que la réponse du PM soit linéaire, le signal maximum autorisé sur l'oscilloscope,avec une résistance de charge étalonnée de 50Ω à l'entrée, est de 1,2 V. Pour la mesure des faibles absorptions, l'oscilloscope est équipé d'un tiroir comparateur différentiel (Tektronix, type W), ou utilisé avec un montage de contre-tension automatique inspiré de celui réalisé par Keene et Bell[9].

4) La cellule d'irradiation :

La cellule d'irradiation est une cellule pour spectrophotométrie en silice (Hellma, Quartz Suprasil) à quatre faces polies, de section carrée et de 1 cm de trajet optique. Elle est placée dans un porte-cuve à l'intersection des faisceaux d'analyse et d'excitation et normalement à chacun d'eux.

Le porte-cuve est muni de fentes de 1 mm^2 de section à l'entrée et à la sortie de la lumière d'analyse.

L'analyse est faite sur le premier millimètre de la solution par rapport à la face irradiée de la cellule (fig. 15)

5) Synchronisation des éclairs d'analyse et d'excitation :

L'éclair d'analyse a une durée totale de l'ordre de la milliseconde et l'intensité lumineuse, à son maximum d'émission, peut être considérée comme constante pendant 20 µs environ. Il est par conséquent synchronisé de façon à ce que le maximum de son émission soit atteint au moment de l'impulsion laser.

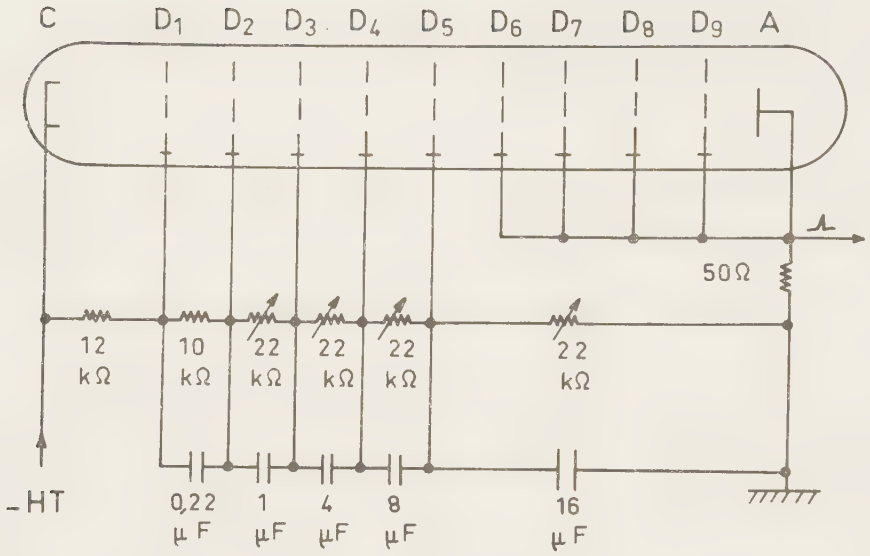


Fig. 14 : Circuit électrique associé au photomultiplicateur (IP28).

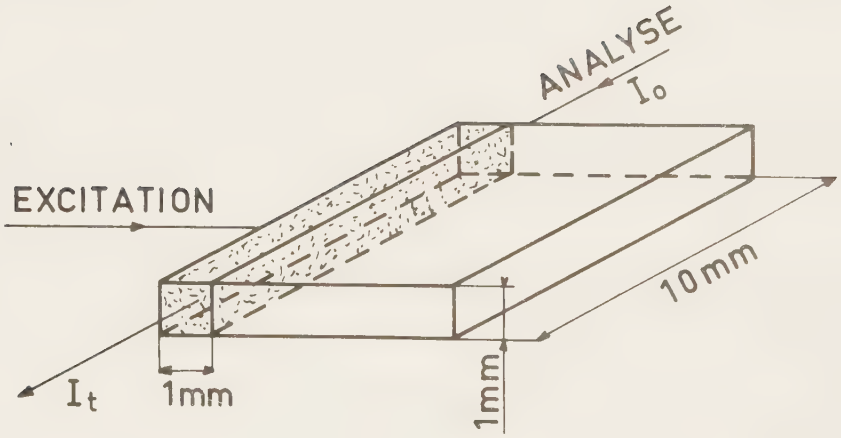


Fig. 15 : Volume d'analyse de la solution étudiée (en moucheté).

La synchronisation des éclairs d'analyse et d'excitation est réalisée en déclenchant la lampe d'analyse par un signal électrique, à retard réglable, délivré par le système d'amorçage des lampes de pompage du laser.

CHAPITRE III

PREPARATION DES SOLUTIONS

1) Dégazage des solutions

1.1) Cycles de refroidissement - réchauffement sous vide :

Dans les expériences de spectroscopie par éclair conventionnelle menées en fonction de la température, nous avons dégazé les solutions par la technique des cycles de refroidissement - réchauffement sous vide. A cet effet, la cellule d'irradiation (fig. 10b, 11) est montée sur un appareil en verre pyrex constitué d'un ballon de 50 cc et d'une cellule pour spectrophotométrie d'absorption. La solution est introduite dans le ballon et désaérée sur une rampe à vide par une série de cycles de solidification à 77°K et de réchauffement à température ambiante. Après le dégazage, l'appareil est scellé sous vide. La solution dont on a pris préalablement le spectre d'absorption avec un Carry 14, est alors transférée dans la cellule d'irradiation.

1.2) Barbotage d'argon - Technique de la seringue :

Dans les expériences de spectroscopie par éclair conventionnelle et laser, à température ambiante, les solutions sont dégazées par barbotage d'argon selon la technique de la seringue[10]. Cette technique permet de changer la solution photolysée après chaque éclair.

Le remplissage de la cellule d'irradiation (laser) est schématisé dans la figure 16. La cellule surmontée d'un robinet à trois voies (position 1 pour le remplissage) est désaérée par un courant gazeux d'argon pur (G.I.C., qualité U), puis maintenue sous une faible pression d'argon à l'abri de l'oxygène de l'air. La solution préalablement dégazée par barbotage d'argon dans la seringue, est alors introduite par le bas de

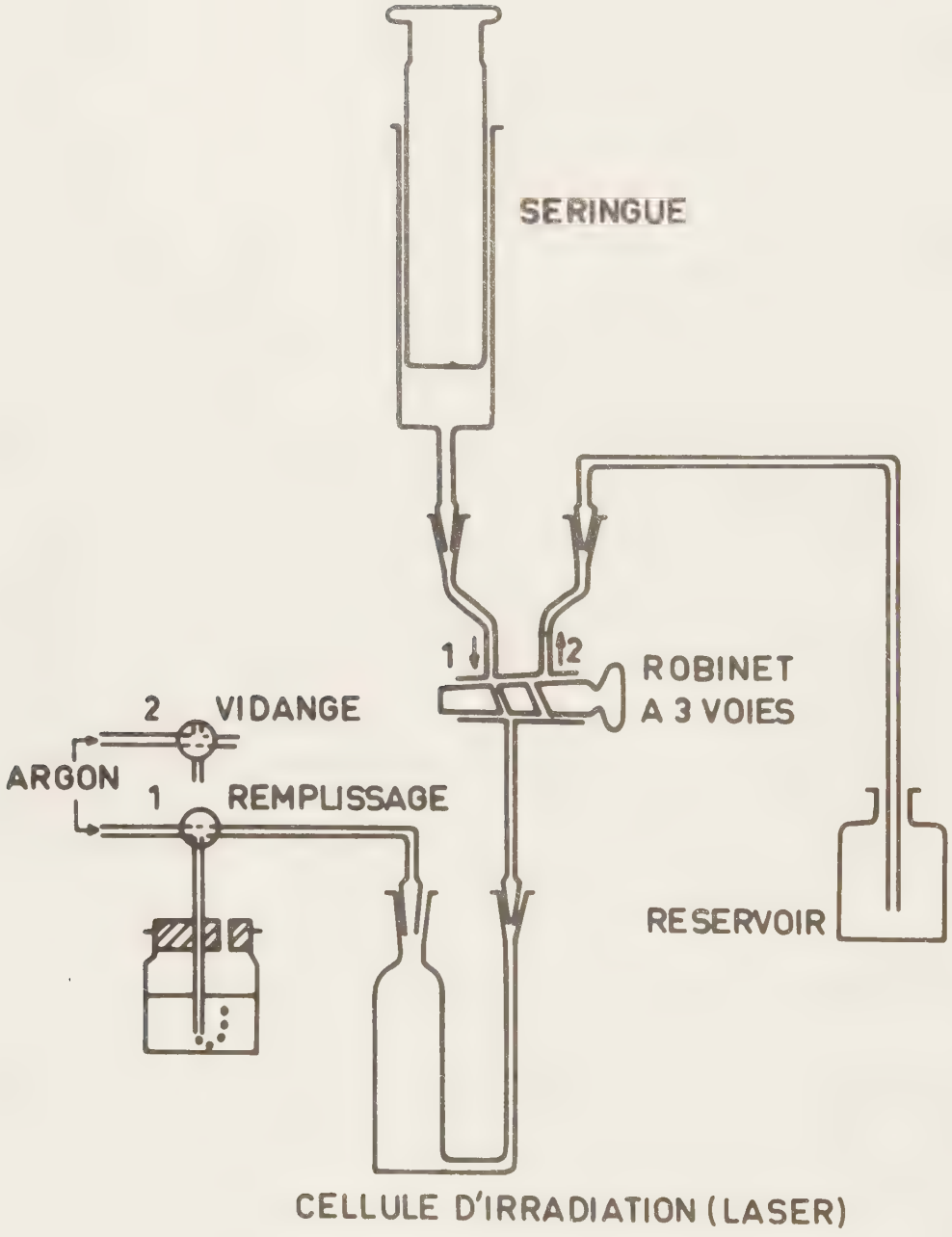


Fig. 16 : Technique de la seringue

la cellule. En augmentant la pression d'argon et en tournant le robinet à trois voies (position 2), la solution peut être éjectée par le bas de la cellule dans un réservoir.

2) Produits chimiques

La duroquinone utilisée est un produit B. Newton Maine Ltd dont on a vérifié la pureté (aiguilles jaunes, PF = 111 - 112° C).

La durohydroquinone (K et K) a été purifiée par sublimation sous vide (PF = 231 - 232° C).

Le naphtalène et l'anthracène (BDH, qualité OAS, substances de référence en micro-analyse organique) ont été utilisés tels quels, sans purification supplémentaire.

L'éthanol (Merck, pour analyse) est purifié par distillation fractionnée sur la 2,4-dinitrophénylhydrazine puis déshydraté par distillation sur un mélange magnésium - iode. Le méthyl-cyclohexane (Eastman - Kodak, spectro grade), le cyclohexane et le benzène (Merck, Uvasol), et le 3-méthylpentane (Philipps Petroléum, pure grade) sont purifiés par passage dans une colonne d'alumine activée. La purification de ces solvants a été suivie par spectroscopie d'absorption (Carry 14) et d'émission (Jobin et Yvon, type Béarn), et par chromatographie en phase gazeuse. Seules les fractions ne présentant aucune absorption d'impuretés ni aucune émission, dans le domaine des longueurs d'onde utilisées, ont été recueillies et conservées sous vide pour les études en fonction de la température.

En ce qui concerne les expériences à température ambiante où les solutions ont été dégazées par la technique de la seringue, nous avons vérifié que le solvant non purifié n'influait pas sur les résultats. Par conséquent, la plupart des solvants (benzène, cyclohexane, éthanol, isopropanol, acétonitrile, 1,2,2-trifluoro-trichloroéthane...), de qualité Merck Uvasol, ont été le plus souvent utilisés sans purification supplémentaire.

Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau fraîchement bidistillée sur du permanganate de potassium en milieu alcalin.

La triéthylamine et la diéthylaniline (Fluka, puriss.) ont été utilisées telles quelles. La triéthylamine purifiée par distillation fractionnée sous atmosphère d'azote conduit aux mêmes résultats que le produit commercial. La triphénylamine (Eastman-Kodak) est purifiée (PF = 127 - 128° C) par deux sublimations sous vide suivies de deux recristallisations dans un mélange d'acétate d'éthyle(80%) et d'éthanol (20%).

La N,N,N'N' -tétraméthyl-p-phénylène diamine (TMPD) est préparée en traitant son dichlorhydrate (Eastman-Kodak) par une solution de soude. La TMPD, filtrée et séchée, est purifiée par sublimation sous vide (paillettes transparentes, PF = 51° C).

DEUXIEME PARTIE

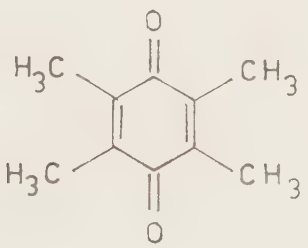
ETUDE DE LA PHOTOREDUCTION DE LA DUROQUINONE

PAR DIFFERENTS DONNEURS D'HYDROGENE

INTRODUCTION

La spectroscopie par éclair permet de déterminer les spectres d'absorption et d'émission, les cinétiques de formation et de disparition des espèces transitoires formées directement ou indirectement par la lumière d'excitation .

Nous nous sommes proposé d'étudier, par cette technique, la photoréduction de la duroquinone (Q) ou 2,3,5,6 -tétraméthyl-p-benzoquinone (1).



(1)

Nous avons choisi la duroquinone pour deux raisons principales :

a) la stabilité relativement grande, par rapport aux autres p-benzoquinones, de la duroquinone en solution [23,13].

b) la non-superposition des spectres des espèces transitoires.[23,13]

La quinone la plus simple, la p-benzoquinone, ne remplit pas ces deux critères. Peu stable en solution, elle donne lieu à plusieurs réactions secondaires conduisant à des composés d'addition [11,12]. Par ailleurs, le spectre d'absorption de son premier triplet est identique à celui du radical neutre benzosemiquinone[13].

CHAPITRE I

ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

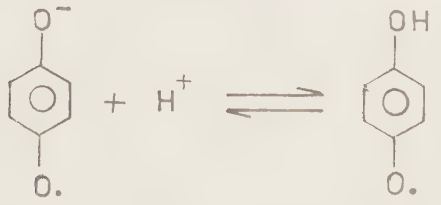
ET BUT DE LA THESE

1) ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

La photoréduction des quinones par les solvants a fait l'objet de nombreux travaux en raison de l'importance des quinones dans l'industrie des colorants (photosensibilisation) et dans les phènomènes biologiques (photosynthèse, photophosphorylation).

Dès 1886, Ciamician et Silber[14] d'une part, et Klinger[15] d'autre part, ont découvert la transformation de quinones (Q) en hydroquinones (QH_2) sous l'action de la lumière solaire. Dans cette réaction Michaëlis[16] a mis en évidence, par potentiométrie, l'existence d'un intermédiaire, le radical-anion semiquinone $Q^{\cdot -}$. Il a suggéré par ailleurs qu'un autre radical semiquinone, le radical neutre $\dot{Q}H$, devait exister en équilibre avec le radical-ion semiquinone $Q^{\cdot -}$.

$$Q^{\cdot -} + H^+ \rightleftharpoons \dot{Q}H$$



(2)

Baxendale et Hardy[17] déterminèrent les premiers, en 1953, par spectroscopie d'absorption, le spectre caractéristique du radical-ion durosemiquinone $Q^{\cdot -}$ dans les solutions mixtes, dégazées, aqueuses et basiques de duroquinone et durohydroquinone. Ce spectre d'absorption, établi entre 380 nm et 460 nm, présente deux maximums d'absorption à 415 nm et 440 nm.

Dès 1943, le radical neutre semiquinone $\dot{Q}H$ a été decelé à 411 nm par Lewis et Bigeleisen[18] en irradiant à 77°K la benzohydroquinone en solution dans l'EPA (éther-isopentane-alcool). Michaëlis et Wollman[19] confirmèrent l'expérience précédente en irradiant la benzohydroquinone et la durohydroquinone. Linschitz et al.[20] ont montré que la photoréduction de la benzoquinone et la photooxydation de la benzohydroquinone produisait la même semiquinone.

En tenant compte de tous ces travaux, ainsi que ceux de Berthoud et Porret[21], Bolland et Cooper[22] proposèrent un mécanisme de photoréduction de 2,6 -disodium sulfonate d'anthraquinone (Q) par l'éthanol en solution aqueuse. La quinone Q portée à un état excité Q^* par la lumière (réaction 3) arrache, à l'éthanol, un atome d'hydrogène en position α, pour former le radical semiquinone $\dot{Q}H$ (réaction 4). En absence d'oxygène, les radicaux $\dot{Q}H$ se recombinent pour donner la quinone Q et l'hydroquinone correspondante QH_2 (réaction 5). En présence d'oxygène, la quinone est régénérée (réaction 6).

$$^1Q_o \xrightarrow{h\nu} Q^* \qquad (3)$$

$$Q^* + CH_3CH_2OH \longrightarrow \dot{Q}H + CH_3\dot{C}HOH \qquad (4)$$

$$2\ \dot{Q}H \longrightarrow {}^1Q_o + QH_2 \qquad (5)$$

$$\dot{Q}H + O_2 \longrightarrow {}^1Q_o + HO_2^{\cdot} \qquad (6)$$

Ce mécanisme de photoréduction par transfert d'atome d'hydrogène ne définit pas la nature de l'état excité Q^* singulet ou triplet.

Bridge et Porter[23] ont été les premiers, en 1958, à appliquer la technique de spectroscopie par éclair à l'étude de la photoréduction des quinones par les solvants. Ils ont observé trois espèces transitoires par spectroscopie par éclair conventionnelle (microseconde) de solutions dégazées de duroquinone Q dans la paraffine liquide. La première qui présente un maximum d'absorption à 490 nm et qui disparait par un processus du premier ordre a été attribuée au premier triplet ^3Q de la duroquinone.

La seconde qui présente un pic d'absorption à 410 nm et qui disparaît par un processus lent du deuxième ordre a été attribuée au radical

durosemiquinone $\dot{Q}H$. Ce radical est observé uniquement aux pH égaux ou inférieurs à 7. Enfin, la troisième espèce observée aux pH égaux ou supérieurs à 7 et qui présente deux maximums d'absorption à 440 nm et à 420 nm, est le radical-ion durosemiquinone $Q^{\cdot -}$ [17].

Par une étude en fonction du pH, Bridge et Porter on montré que le radical neutre $\dot{Q}H$ et le radical-ion $Q^{\cdot -}$ étaient l'acide et la base conjuguée d'une même espèce. Ils ont pu suivre directement dans les milieux alcooliques, la dissociation (réaction 7) du radical neutre en radical-ion

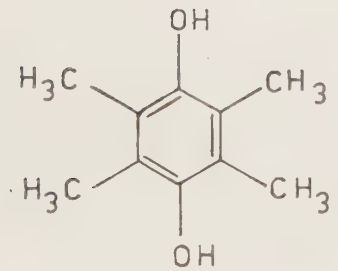
$$\dot{Q}H \rightleftharpoons Q^{\cdot -} + H^{+} \qquad (7)$$

Ils conclurent que l'acte primaire de la photoréduction était dû à l'arrachement d'atome d'hydrogène plutôt qu'à un transfert d'électron.

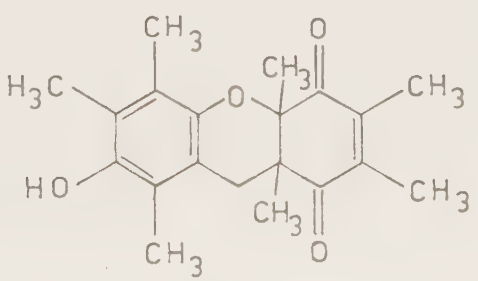
Par ailleurs, l'étude cinétique amena ces auteurs à la conclusion que le premier singulet excité, et non le premier triplet, était le précurseur du radical $\dot{Q}H$.

Cette interprétation a été controversée par différentes équipes, car il semblait établi, par tous les travaux effectués jusqu'alors sur d'autres composés carbonylés [24], que le triplet était toujours responsable de la photoréduction.

C'est ainsi que Wilkinson, Seddon et Tickle[25] ont démontré par des expériences de transfert d'énergie que le premier triplet ^3Q était le précurseur du radical $\dot{Q}H$ et de <u>toutes</u> les espèces photoproduites, la durohydroquinone QH_2(8) et la diduroquinone Q_2(9), qu'ils identifièrent.

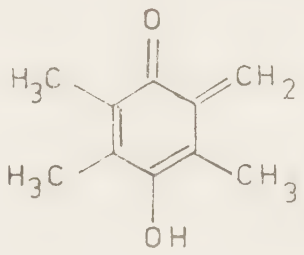


(8)



(9)

Ils attribuèrent alors l'absorption à 490 nm, comme l'avaient suggéré Keene, Kemp et Salmon [26], à un isomère de la duroquinone, probablement une orthoquinone méthide, formé à partir du triplet ^3Q.



Herman et Schenck[27] ont abouti à cette même conclusion en mettant en évidence, par un effet du nombre d'éclairs d'excitation, l'inhibition de la photoréduction de la duroquinone par la durohydroquinone QH_2 (réaction 10) et la diduroquinone Q_2 (réaction 11).

$$Q^* + QH_2 \longrightarrow 2\,\dot{Q}H \longrightarrow Q + QH_2 \qquad (10)$$

$$Q^* + Q_2 \longrightarrow \text{radicaux} \longrightarrow Q + Q_2 \qquad (11)$$

De son côté, Land[28], en reprenant les expériences de transfert d'énergie par radiolyse pulsée de solutions benzéniques de duroquinone, montra sans ambiguïté que l'espèce absorbante à 490 nm était bien le premier triplet ^3Q.

Nafisi-Movaghar et Wilkinson[29] ont étudié, par irradiation continue et par spectroscopie par éclair conventionnelle, la réaction du premier triplet ^3Q avec les produits stables de la photolyse. L'irradiation continue de solutions concentrées de duroquinone dans l'isopropanol conduit à la formation de cinq produits stables dont les principaux sont la durohydroquinone QH_2 et la diduroquinone Q_2. Aux concentrations en duroquinone $\leqslant 10^{-3}$ M, la concentration des trois autres photoproduits, par ailleurs non identifiés, et de la diduroquinone Q_2, est négligeable. Le rendement quantique de formation du triplet ^3Q, déterminé de deux façons différentes, est égal à l'unité. Quant au rendement quantique de formation du radical $\dot{Q}H$, égal à 0,78, il a été déterminé par une méthode indirecte basée sur l'analyse des produits finis et sur un schéma cinétique que nous donnons ci-après :

$$^1Q_o \xrightarrow{h\nu} {}^3Q \qquad (12)$$

$$^3Q \longrightarrow {}^1Q_o \qquad (13)$$

$$^3Q + SH_2 \longrightarrow \dot{Q}H + \dot{S}H \qquad (14)$$

$$2\,\dot{S}H \longrightarrow S + SH_2 \qquad (15)$$

$$2\,\dot{Q}H \longrightarrow {}^1Q_o + QH_2 \qquad (16)$$

$$^3Q + QH_2 \longrightarrow 2\dot{Q}H \qquad (17)$$

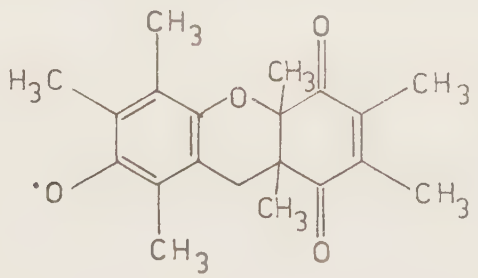
SH_2 étant le solvant.

Ce mécanisme, dérivé de celui de Bolland et Cooper[22] et établi dans le cas de solutions dégazées de duroquinone dans l'iso-propanol en milieu acide pour des concentrations en quinone $\leqslant 10^{-3}$M, confirme les résultats d'Hermann et Schenck[27,30] concernant la photoréduction par la durohydroquinone QH_2 suivant les réactions 16 et 17, et par la diduroquinone Q_2 suivant les réactions 18 et 19 :

$$^3Q + Q_2 \longrightarrow \dot{Q}H + \dot{Q_2}(-H) \qquad (18)$$

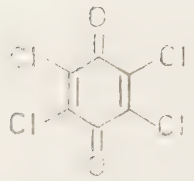
$$\dot{Q}H + \dot{Q_2}(-H) \longrightarrow Q + Q_2 \qquad (19)$$

où $\dot{Q_2}$ (-H) est le radical (20) issu de la diduroquinone Q_2 par arrachement d'hydrogène.



(20)

Dans leur dernier travail par spectroscopie par éclair où le temps de résolution a été amélioré, de la microseconde à quelques dizaines de nanosecondes par l'utilisation d'une excitation laser, Kemp et Porter[31] confirment que l'absorption à 490 nm est bien due au premier triplet. Ils apportent comme preuve supplémentaire de cette attribution le fait que dans le cas du chloranil(21), où l'isomérisation est rendue impossible par la



(21)

substitution des 4 groupements méthyles par 4 atomes de chlore, ils observent une absorption presque identique, à 500 nm, due au premier triplet du chloranil[32]. Ce dernier réagit avec le solvant (éthanol, cyclohexane) pour former le radical semiquinone du chloranil. Ils concluent aussi, dans le cas des solutions de duroquinone dans l'éthanol[31] que le triplet ^3Q est le précurseur du radical $\dot{Q}H$. Néanmoins, ils émettent des réserves, quant à ce mécanisme, dans le cas de solutions de duroquinone dans la paraffine liquide, en raison du recouvrement de l'absorption du radical $\dot{Q}H$ par celle du triplet ^3Q à 410 nm qui masque la formation de $\dot{Q}H$. Par ailleurs, ils attribuent l'accroissement de la durée de vie des triplets des p-benzoquinones méthylés avec le nombre de groupements méthyles, à la stabilisation de l'état triplet $^3(\pi,\pi^*)$ au détriment de l'état triplet $^3(n,\pi^*)$, l'état triplet le plus bas de la duroquinone étant selon ces auteurs de caractère $\pi\pi^*$ dans l'éthanol.

2) But de la thèse :

De tous ces travaux, il ressort que :

a) le mécanisme de la photoréduction de la duroquinone par les solvants et par la durohydroquinone n'est pas parfaitement établi.

Il n'est pas prouvé, d'une part, que le premier triplet ^3Q est bien le précurseur du radical semiquinone $\dot{Q}H$. D'autre part, on peut se demander quel est le précurseur du radical-ion $Q^{\cdot-}$. En effet, l'étude de Bridge et Porter[23] concernant la réaction de dissociation de $\dot{Q}H$ en $Q^{\cdot-}$ en fonction du pH ne prouve pas que le radical-ion $Q^{\cdot-}$ observé dans les solutions alcooliques provienne effectivement du radical neutre $\dot{Q}H$. Par ailleurs, les travaux postérieurs à cette étude[29] ont été effectués en milieu acide.

b) la réactivité de ^3Q vis à vis d'autres donneurs d'hydrogène, notamment les amines, n'a fait l'objet d'aucune étude.

c) les informations concernant les propriétés photophysiques (spectres, force d'oscillateur f, coefficient d'extinction ε, rendement quantique ϕ) des espèces transitoires sont trop fragmentaires ou inexistantes pour permettre

une compréhension satisfaisante du mécanisme de la photoréduction.

Par conséquent, nous nous sommes proposé de résoudre ces différents problèmes en améliorant, en premier lieu, les techniques expérimentales.

Nous avons changé la solution irradiée après chaque éclair et éliminé ainsi tous les photoproduits stables formés. Nous avons ainsi évité la réaction secondaire la plus gênante, la réduction du triplet ^3Q par la durohydroquinone QH_2 (réaction 17), principal produit stable de la photolyse.

Une autre difficulté dans l'étude des espèces de courtes durée de vie, essentiellement le triplet ^3Q, provenait de la résolution temporelle limitée à la microseconde dans les travaux précédents. Dans un premier temps, nous avons augmenté la durée de vie des espèces formées en abaissant la température des solutions (1ère partie, Parag. I-5). Dans un deuxième temps, la résolution temporelle a été améliorée et portée à la nanoseconde par l'utilisation de la spectroscopie par éclair laser.

Ces améliorations techniques nous permettant de mieux contrôler les réactions primaires de la photoréduction, nous avons réexaminé la spectroscopie par éclair de la duroquinone en solution dans des solvants de polarité différente (cyclohexane, éthanol, eau) afin de déterminer dans les mêmes conditions expérimentales les propriétés des espèces transitoires (^3Q, $\dot{Q}H$, $Q^{\cdot-}$) indispensables à l'étude du mécanisme de la photoréduction.

Nous nous sommes intéressé :

a) aux propriétés photophysiques du premier triplet de la duroquinone ^3Q, du radical neutre durosemiquinone $\dot{Q}H$ et du radical-ion durosemiquinone $Q^{\cdot-}$, décelés par spectroscopie par éclair de la duroquinone en solution dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau.

b) à la photoréduction du premier triplet ^3Q de la duroquinone
- par les solvants (cyclohexane, éthanol, eau).
- par la durohydroquinone QH_2 en solution dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau.
- par les amines tertiaires en solution dans le cyclohexane, le benzène et l'acétonitrile.

Enfin, l'ensemble de nos résultats nous permettra de proposer un mécanisme général de la photoréduction tenant compte de la polarité du solvant et du potentiel d'ionisation du réducteur.

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE PAR ECLAIR DE LA DUROQUINONE DANS DIFFERENTS SOLVANTS

1) Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrirons les résultats obtenus par spectroscopie par éclair de la duroquinone en solution dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau, solvants dans lesquels a été observée une photoréduction. Nous avons déterminé en particulier :

- le spectre d'absorption du premier triplet de la duroquinone et sa cinétique de disparition,
- les forces d'oscillateur, les coefficients d'extinction et les rendements quantiques de formation du triplet ^3Q et du radical semiquinone $\dot{Q}H$.

La connaissance de ces propriétés photophysiques et photochimiques des espèces transitoires nous a permis de préciser le mécanisme de la réduction du triplet ^3Q dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau.

2) Spectre d'absorption de la duroquinone à l'état fondamental :

Le spectre d'absorption de la duroquinone à l'état fondamental présente trois bandes dans le proche ultra-violet (fig. 17) :

a) Une bande très intense entre 250 et 270 nm avec un coefficient d'extinction ε_{max} de l'ordre de 20 000 $M^{-1}cm^{-1}$. Cette bande qui est dédoublée est due à la transition "permise" $\pi^* \leftarrow \pi$.

b) Une faible bande vers 330 nm avec un ε_{max} d'environ 240 $M^{-1}cm^{-1}$, et due a une transition $\pi^* \leftarrow \pi$ "interdite".

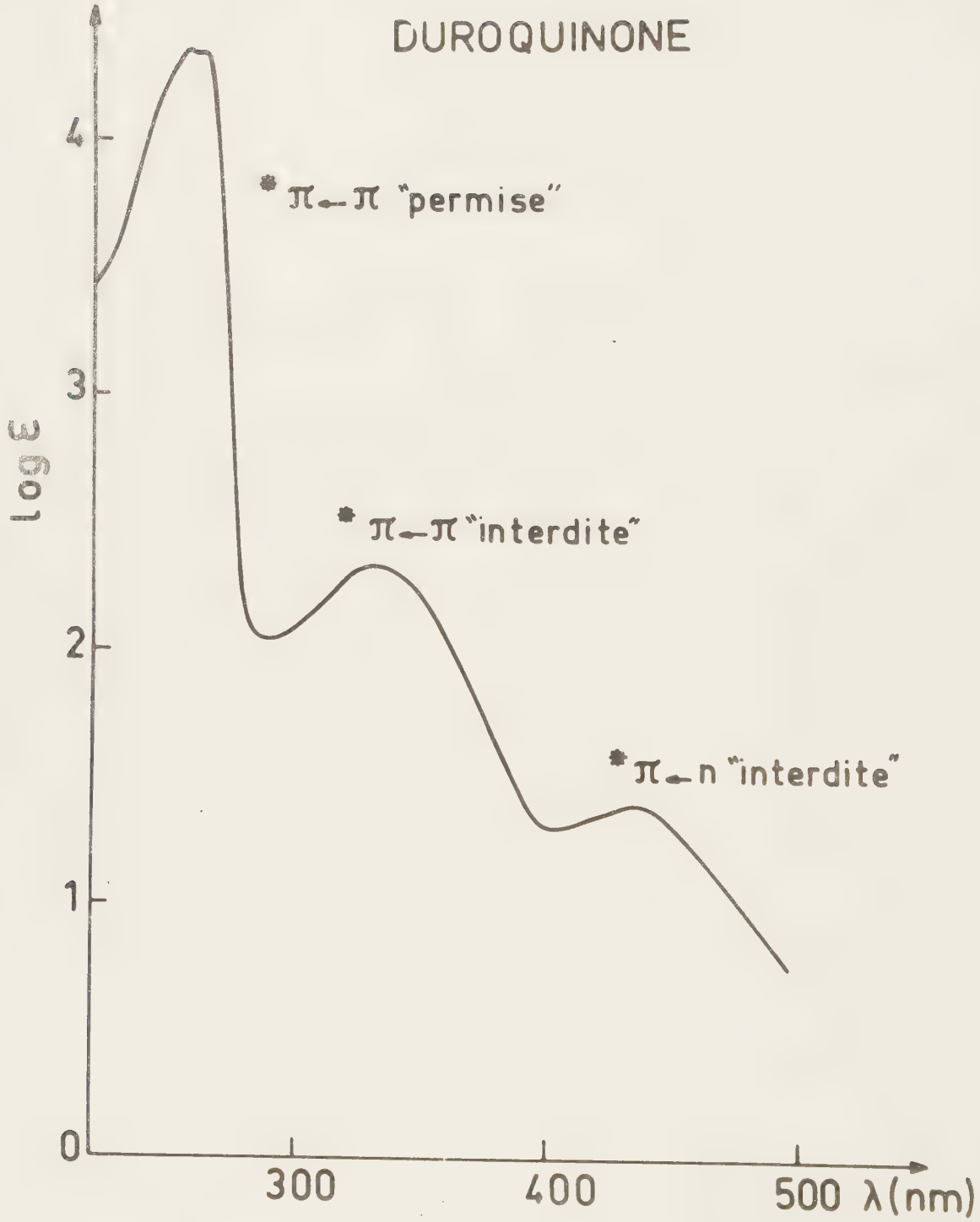


Fig. 17 : Spectre d'absorption de la duroquinone à l'état fondamental.

c) Une très faible bande vers 420 nm avec un ε_{max} de l'ordre de 25 $M^{-1}cm^{-1}$. Cette bande est attribuée à une transition $\pi^* \leftarrow n$ "interdite".

L'utilisation des 3e et 4e harmoniques du laser au néodyme (353 nm et 265 nm) permet d'exciter sélectivement la bande $\pi - \pi^*$ permise et les bandes interdites $\pi - \pi^*$ et $n - \pi^*$

3) Spectre et cinétique de disparition du premier état triplet de la duroquinone.

3.1) Spectre d'absorption triplet-triplet de la duroquinone :

3.1.1) Solvants organiques

La spectroscopie par éclair laser de solutions 5 x 10^{-5}M de duroquinone dans le cyclohexane et l'éthanol nous a permis d'observer, à t = 100 ns, à la fin de l'éclair laser, l'apparition immédiate d'une espèce transitoire présentant un maximum d'absorption à 480 nm et un à 310 nm. Les solutions ont été dégazées à l'argon et changées après chaque éclair. Les spectres donnés sur la figure 18 sont similaires aux spectres d'absorption triplet-triplet obtenus par d'autres auteurs, entre 400 et 550 nm, par spectroscopie par éclair[23,31] et par radiolyse pulsée[28] de solutions de duroquinone dans le benzène[23,31], l'isopropanol[31] et la paraffine liquide[23,31].

Nous avons observé ce même type de spectres dans le méthylcyclohexane et l'isopropanol, ainsi que dans le benzène (fig. 18), l'acétonitrile et $C_2F_3Cl_3$, solvants dans lesquels aucune photoréduction du triplet de la duroquinone n'a lieu contrairement au cyclohexane, à l'éthanol ou à l'eau. Nous concluons qu'il s'agit de spectres d'absorption triplet-triplet.

A basse température les spectres sont peu modifiés. La figure 19 montre l'absorption triplet-triplet obtenue à - 110°C pour une solution de duroquinone dans l'éthanol.

3.1.2) L'eau

L'étude des espèces transitoires observées par spectroscopie par éclair de solutions de duroquinone dans l'eau pure n'a fait l'objet d'aucune

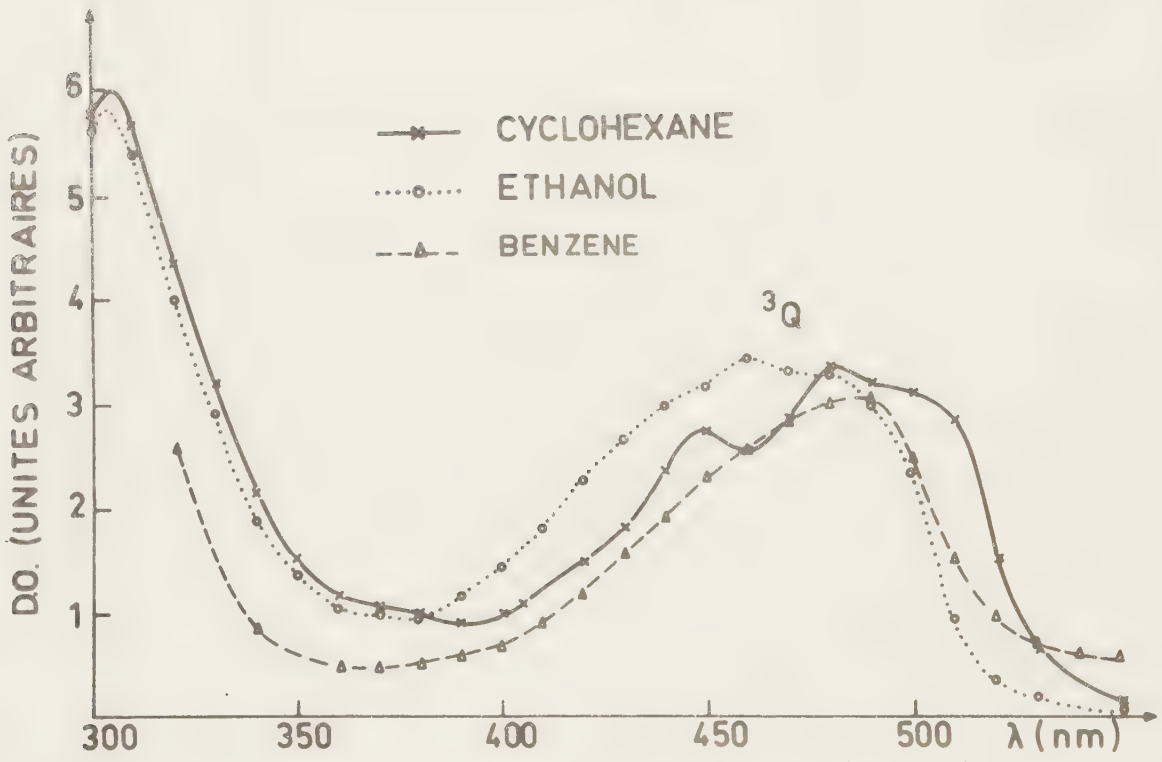


Fig. 18 : Spectres d'absorption triplet-triplet observés, à la fin de l'éclair, par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" de la duroquinone (5×10^{-5} M) en solution dans le cyclohexane, l'éthanol et le benzène.

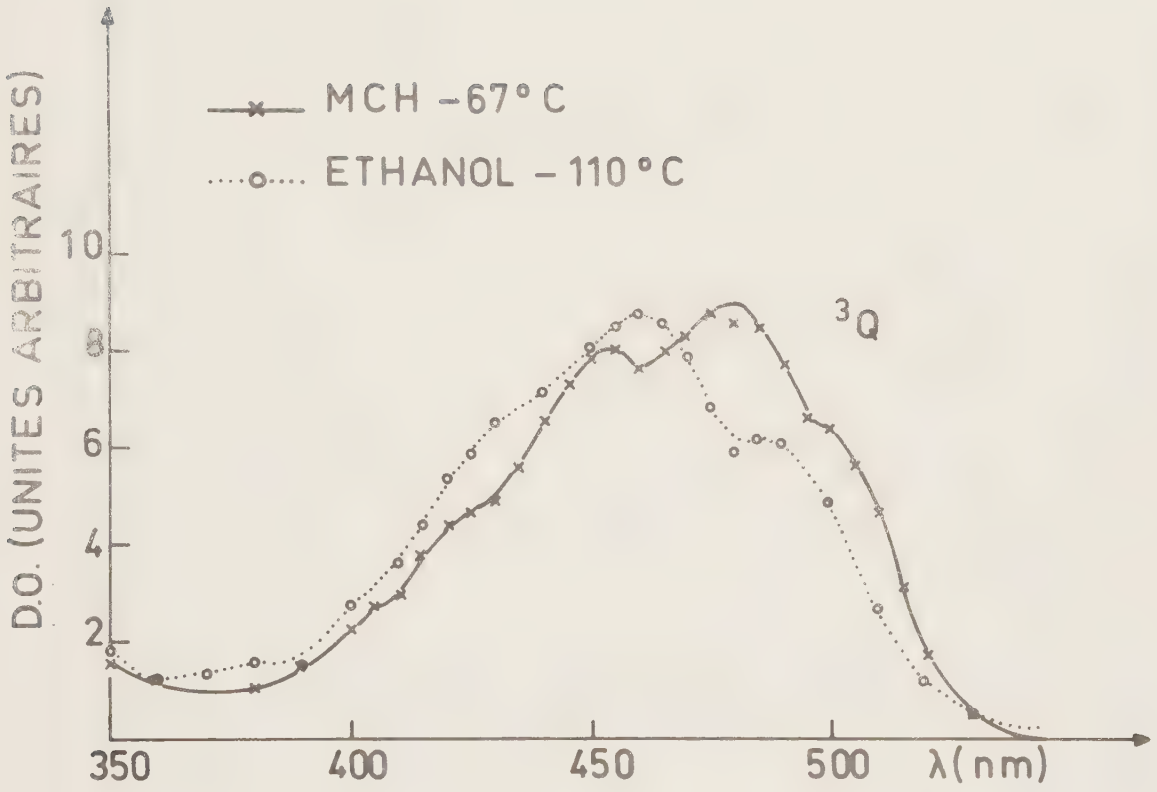


Fig. 19 : Spectres d'absorption triplet-triplet observés 30 µs après l'éclair par spectroscopie par éclair conventionnelle "microseconde" de la duroquinone en solution :

a) dans le méthyl-cyclohexane MCH ($5{,}8 \times 10^{-4}$ M) à -67°C,

b) dans l'éthanol ($1{,}8 \times 10^{-4}$ M) à - 110°C.

étude approfondie. Il a été cependant établi[31] qu'après l'excitation de solutions de duroquinone dans des mélanges eau + éthanol, on observait la présence du premier triplet ^3Q et celle du radical-ion $Q^{\cdot-}$, ceci à une seule longueur d'onde d'analyse.

La figure 20 montre les spectres que nous avons obtenus, à différents instants après la fin de l'excitation, par spectroscopie par éclair laser de solution 5 x 10^{-5}M de duroquinone dans l'eau. Ces spectres ont l'allure générale des spectres du triplet ^3Q avec une large bande d'absorption entre 400 et 500 nm, et une absorption intense à 290 nm. La partie du spectre comprise entre 400 et 450 nm présente la structure du spectre du radical-ion $Q^{\cdot-}$. Mais comme ce spectre reste inchangé en milieu acide (pH = 2) où tous les ions $Q^{\cdot-}$ sont transformés en radicaux neutres $\dot{Q}H$, il ne peut donc pas être attribué au radical-ion $Q^{\cdot-}$. Par ailleurs, cette espèce disparait par une cinétique du premier ordre sur tout le spectre, entre 280 nm et 550 nm. Sa constante de vitesse de désactivation par l'oxygène est 8,8 x 10^8 M^{-1} s^{-1}. Aussi, par analogie avec les résultats obtenus dans les alcanes et les alcools, nous attribuons le spectre observé (fig. 20) au premier triplet ^3Q de la duroquinone.

La présence, dans le spectre du premier triplet ^3Q dans l'eau, de la structure du spectre du radical-ion $Q^{\cdot-}$ (bandes d'absorption à 420 et 440 nm) correspond probablement à une forte interaction du triplet ^3Q avec l'eau donnant lieu à un complexe de transfert de charge à l'état triplet $^3(Q^{\cdot-}, H_2O^+)$. Land [28] a aussi remarqué une interaction de transfert de charge du premier triplet ^3Q avec le benzène.

3.2) Cinétique de disparition du premier triplet ^3Q. Annihilation triplet-triplet.

Les constantes de vitesse de disparition du triplet ^3Q dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau, ont été déterminées pour différentes concentrations en duroquinone comprises entre 5 x 10^{-6} M et 10^{-4} M, et pour différentes intensités de l'excitation laser (I_o, $I_o/2$, $I_o/3$, $I_o/30$).

Les résultats obtenus montrent que :

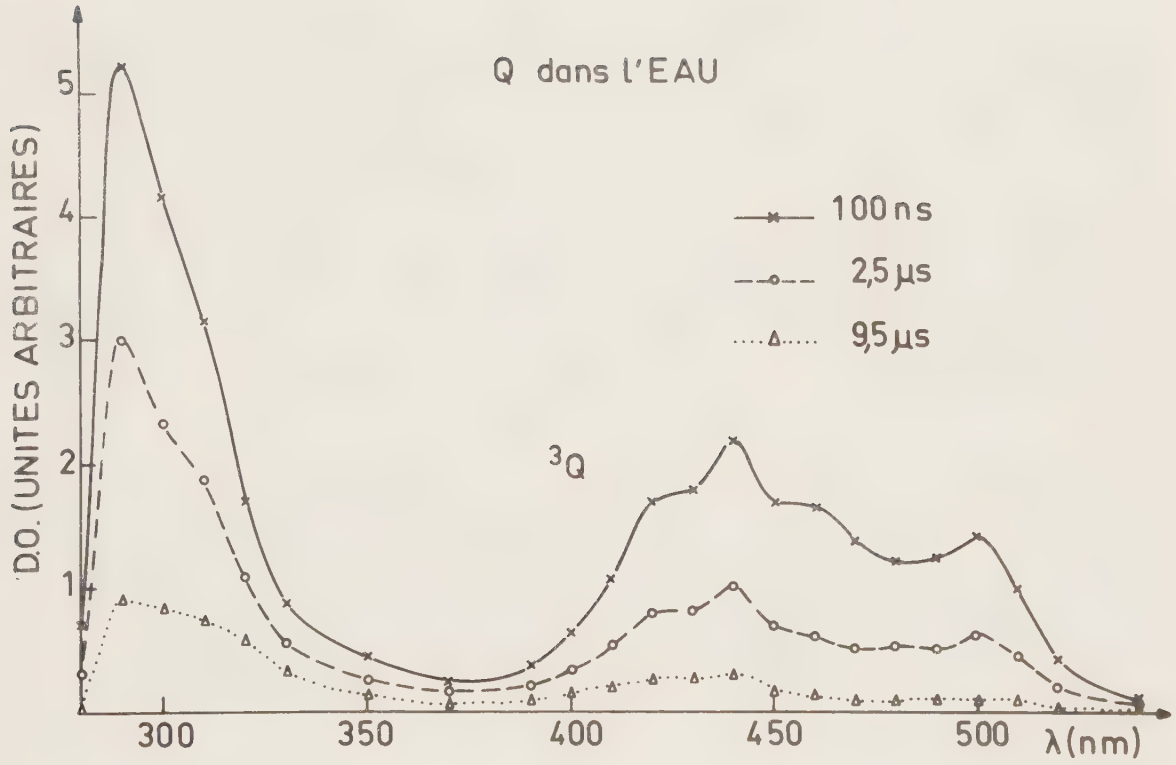


Fig. 20 : Evolution temporelle du spectre d'absorption triplet-triplet observé par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" de la duroquinone ($5x10^{-5}$ M) en solution aqueuse.

a) la concentration en triplets ^3Q présents à la fin de l'éclair laser $[^3Q]_o$, est proportionnelle à la concentration en duroquinone $[Q]$ pour chaque intensité de l'excitation laser (voir la figure 21 pour des résultats caractéristiques dans le cyclohexane). Ceci signifie que, dans tous les cas, le nombre de photons d'excitation absorbés est proportionnel au nombre de photons incidents et que la distribution des espèces transitoires peut être considérée comme homogène dans la tranche d'analyse de l'échantillon.

b) l'importance de la composante du deuxième ordre dans la cinétique de disparition du triplet ^3Q croît avec l'intensité du rayonnement laser ou avec la concentration en duroquinone. Par ailleurs, il faut souligner que ^3Q ne réagit pas avec la duroquinone à l'état fondamental. En effet, pour de mêmes concentrations initiales en triplets $[^3Q]_o$, les constantes de vitesse de disparition de ^3Q sont similaires et indépendantes de la concentration en duroquinone $[Q]$. Pour des concentrations $[^3Q]_o \leqslant 3 \times 10^{-6}$ M, la cinétique de disparition du triplet ^3Q est strictement exponentielle et indépendante de la longueur d'onde.

c) la composante du deuxième ordre de la cinétique de disparition du triplet ^3Q est due à l'annihilation triplet-triplet. Nous avons déterminé la constante de vitesse k_{TT} d'annihilation triplet-triplet en portant sur les figures 22 a, 22 b et 22 c la constante de vitesse initiale observée de la disparition du triplet ^3Q en fonction de la concentration initiale $[^3Q]_o$ en triplets:

$$-\frac{d}{dt}\log [^3Q]_{t=o} = (k_2 + k_3 [SH_2]) + k_{TT} [^3Q]_o$$

k_2 est la constante de vitesse intrinsèque de disparition du premier triplet de la duroquinone ^3Q :

$$^3Q \xrightarrow{k_2} {}^1Q_o$$

et k_3 la constante de vitesse de photoréduction de ^3Q par le solvant SH_2 :

$$^3Q + SH_2 \xrightarrow{k_3} \dot{Q}H + \dot{S}H$$

La pente de la droite est égale à k_{TT}. En toute rigueur, cette constante de vitesse expérimentale k_{TT} est égale à la moitié de la constante de vitesse d'annihilation triplet-triplet k_{TTA} définie par la réaction:

$$^3Q + {}^3Q \longrightarrow \text{produits}$$

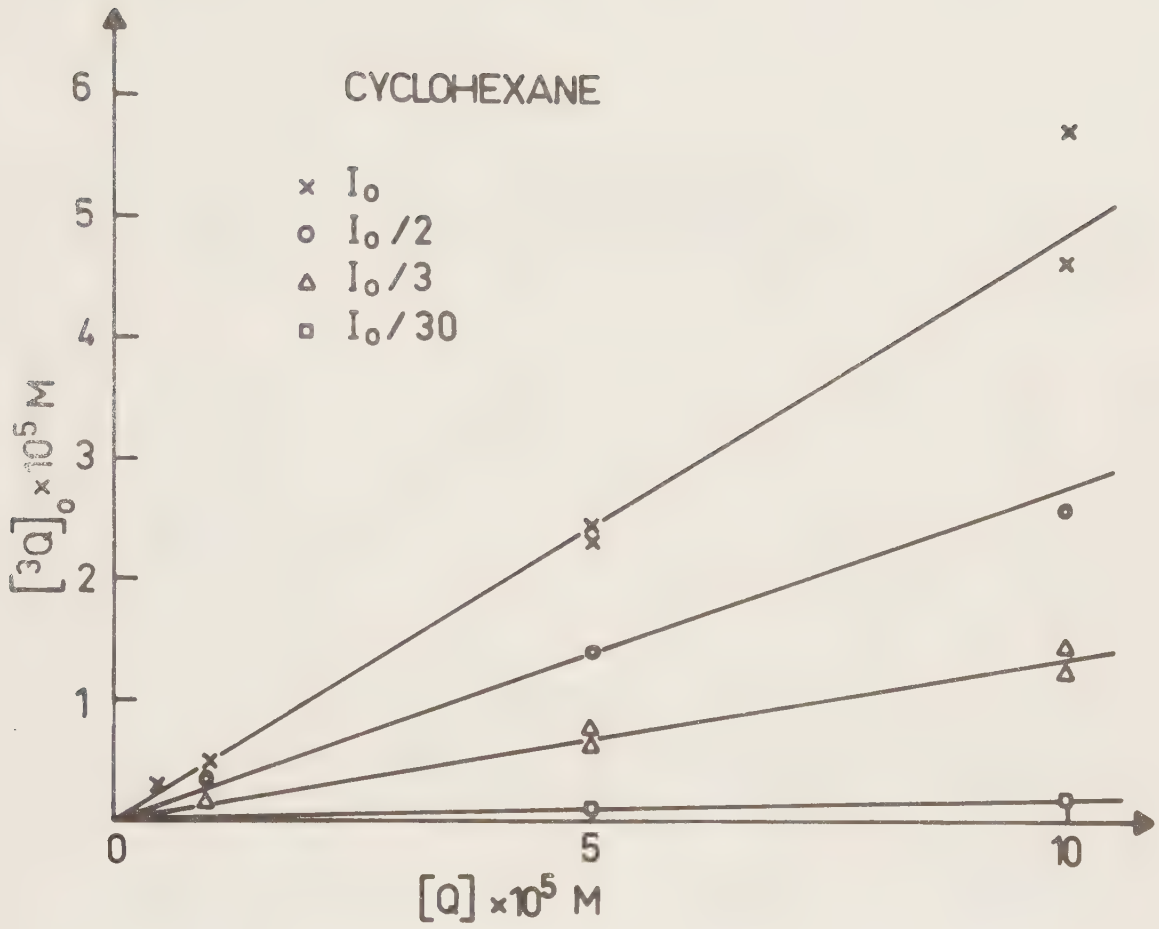


Fig. 21 : Variation de la concentration en triplets de la duroquinone présents à la fin de l'éclair laser $[^3Q]_0$ en fonction de la concentration en duroquinone à l'état fondamental $[Q]$ et de l'intensité relative de l'excitation laser (I).

où $-\frac{1}{2}\frac{d[^3Q]}{dt} = k_{TTA}[^3Q]^2$

Les valeurs de k_{TT} ainsi déterminées sont $4,2 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ dans le cyclohexane et l'éthanol et $2,1 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ dans l'eau (tabeau 1).

3.2.1) Cyclohexane et éthanol :

Nous pensons que l'annihilation triplet-triplet pourrait conduire à la formation de la duroquinone à un état singulet excité $^1Q^*$ et à l'état fondamental ^1Q_o selon la réaction (22)

$$^3Q + {}^3Q \longrightarrow {}^1Q^* + {}^1Q_o \qquad (22)$$

immédiatement suivie de la réaction (23).

$$^1Q^* \longrightarrow {}^3Q \qquad (23)$$

Par conséquent, nous pourrions avoir :

$$^3Q + {}^3Q \xrightarrow{k_{TTA}} {}^3Q + {}^1Q_o \qquad (24)$$

La constante de vitesse d'annihilation triplet-triplet k_{TTA}, définie uniquement par la réaction (24), est donnée dans ce cas particulier par la relation :

$$-\frac{d[^3Q]}{dt} = k_{TTA}[^3Q]^2$$

Elle est donc égale à la constante de vitesse k_{TT} définie précédemment par la pente de la droite de la figure 22.

Par conséquent :

$k_{TT} = k_{TTA} = 4,2 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ dans le cyclohexane et l'éthanol.

3.2.2) Eau :

Dans l'eau, nous n'observons pas d'espèces transitoires de longue durée de vie pour de faibles concentrations initiales en triplets $[^3Q]_o$. Cependant aux fortes concentrations en triplets ^3Q, lorsque l'annihilation

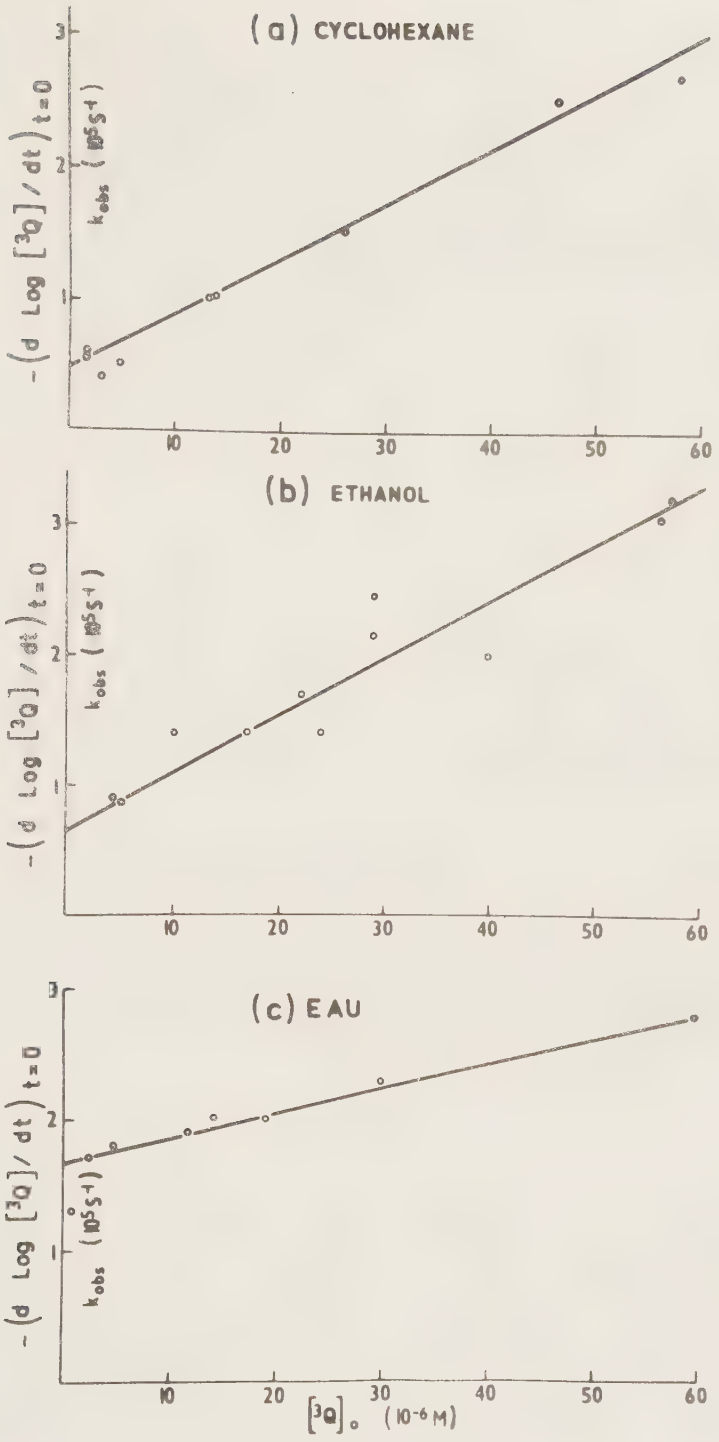


Fig. 22 : Variation de la constante de vitesse initiale de disparition du triplet de la duroquinone en fonction de la concentration initiale en triplets

a. dans le cyclohexane, b. dans l'éthanol,

c. dans l'eau.

triplet-triplet a lieu, nous décelons la présence du radical-ion $Q^{\cdot-}$ après la disparition totale de ^3Q. En effet, le rapport entre la concentration en $Q^{\cdot-}$ mesurée à 20 µs, instant au bout duquel ^3Q a totalement disparu et la concentration initiale en triplets $[^3Q]_o$ mesurée à la fin de l'éclair laser, augmente avec $[^3Q]_o$. Elle atteint plus de 5% de la concentration en triplets ^3Q pour les fortes intensités laser utilisées. Nous avons estimé la concentration en $Q^{\cdot-}$ en prenant pour coefficient d'extinction $\varepsilon(Q^{\cdot-}) = 7600\ M^{-1}\ cm^{-1}$ (33a) et en supposant(33b) que le radical-cation $Q^{\cdot+}$ a le même coefficient d'extinction ε et le même spectre que le radical anion $Q^{\cdot-}$. La formation de $Q^{\cdot-}$ est probablement due à la réaction :

$$^3Q + {}^3Q \xrightarrow{k_{TTA}} Q^{\cdot+} + Q^{\cdot-} \qquad (25)$$

En effet, une telle réaction a été mise en évidence pour le processus d'annihilation triplet-triplet de l'anthracène, du naphtalène, du phénanthrène et du pyrène dans des solvants de constante diélectrique élevée(34) et de la fluorescéine dans l'eau(35).

La constante de vitesse d'annihilation triplet-triplet k_{TTA}, si elle est définie uniquement par la réaction (25), est égale à la moitié de la constante de vitesse d'annihilation triplet-triplet k_{TT} définie précédemment par la pente de la droite de la figure 22. Par conséquent

$$k_{TTA} = \frac{1}{2} k_{TT} = 1{,}05 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1} \text{ dans l'eau.}$$

Les constantes de vitesse d'annihilation triplet-triplet k_{TT} et k_{TTA} sont reportées dans le tableau 1 où nous avons aussi reporté les constantes de vitesse de la diffusion $k_{diff.}$(36) et les constantes de vitesse k_T de disparition du triplet. La constante de vitesse $k_T = k_2 + k_3 [SH_2]$ est l'ordonnée à l'origine des droites $-\left(\frac{d \log [^3Q]}{dt}\right)_{t=o}$ en fonction de $[^3Q]_o$ des figures 22a, 22b et 22c.

3.2.3) Remarque :

Il convient de signaler ici les limites de la technique de spectroscopie par éclair conventionnelle "microseconde" utilisant comme source d'excitation des lampes à décharges. Lorsque les durées de vie des espèces tran-

TABLEAU 1 : Constantes de vitesse de disparition du triplet de la duroquinone (k_T, k_{TT}, k_{TTA})

SOLVANT	[Q] M	k_T $\times 10^{-5}$ s^{-1}	k_{TT} $\times 10^{-9}$ M^{-1} s^{-1}	k_{TTA} $\times 10^{-9}$ M^{-1} s^{-1}	k_{diff} $\times 10^{-9}$ M^{-1} s^{-1}
Cyclohexane	5×10^{-6} à 10^{-4}	0,48	4,2	4,2	6,6
Ethanol	10^{-5} à 10^{-4}	0,66	4,2	4,2	5,5
Eau	$6,6\times10^{-6}$ à $1,1\times10^{-4}$	1,70	2,1	1,05	6,4

sitoires sont voisines de la durée de l'excitation (une dizaine de µs), la trainée de l'éclair peut affecter considérablement les cinétiques sur les cinquante premières microsecondes[2]. Par conséquent, les contantes de vitesse déterminées par cette technique dans les travaux d'autres auteurs[23,29] sont erronées. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé comme source d'excitation, dans l'étude des cinétiques de disparition du triplet de la duroquinone, un éclair laser sans trainée et d'une durée totale de 70 ns.

3.3) Phosphorescence

Les quinones ne sont pas phosphorescentes. Néanmoins nous avons tenté de détecter une phosphorescence de la duroquinone. En travaillant à la limite de résolution de notre spectrofluorimètre (Jobin et Yvon, type Béarn), nous avons obtenu un spectre de phosphorescence en excitant à 300 nm une solution de duroquinone dans le méthyl-cyclohexane à 77°K. Ce spectre pourrait être dû à des impuretés. Il indique cependant une énergie de 2,43 eV (510 nm) en bon accord avec la valeur de 2,39 eV établie par Saltiel et Hammond[83] par transfert d'énergie triplet-triplet.

4) Spectre d'absorption et condition d'apparition du radical neutre duro-semiquinone $\dot{Q}H$ dans le cyclohexane et l'éthanol.

Lorsqu'on irradie des solutions de duroquinone dans le cyclohexane et l'éthanol, dégazées et renouvelées après chaque éclair, on observe, après la désactivation de l'état triplet, l'absorption d'une deuxième espèce transitoire présentant un maximum d'absorption vers 410 nm. La durée de vie de cette espèce étant beaucoup plus longue que celle de l'état triplet, il est aisé de l'étudier par spectroscopie par éclair "microseconde".

Les figures 23a et 23b montrent l'évolution en fonction du temps des spectres observés dans le cyclohexane et l'éthanol respectivement. A l'instant t = 30 µs après le début de l'excitation, nous observons entre 450 et 500 nm l'absorption due au triplet ^3Q ainsi qu'une nouvelle bande d'absorption vers 410 nm. L'absorption triplet-triplet disparait complètement au bout de 90 µs, alors que la bande d'absorption à 410 nm croît jusqu'à atteindre un maximum à 50 µs environ. Cette croissance apparente est en réalité due à la trainée de l'éclair d'excitation (Parag. 3.2.3).

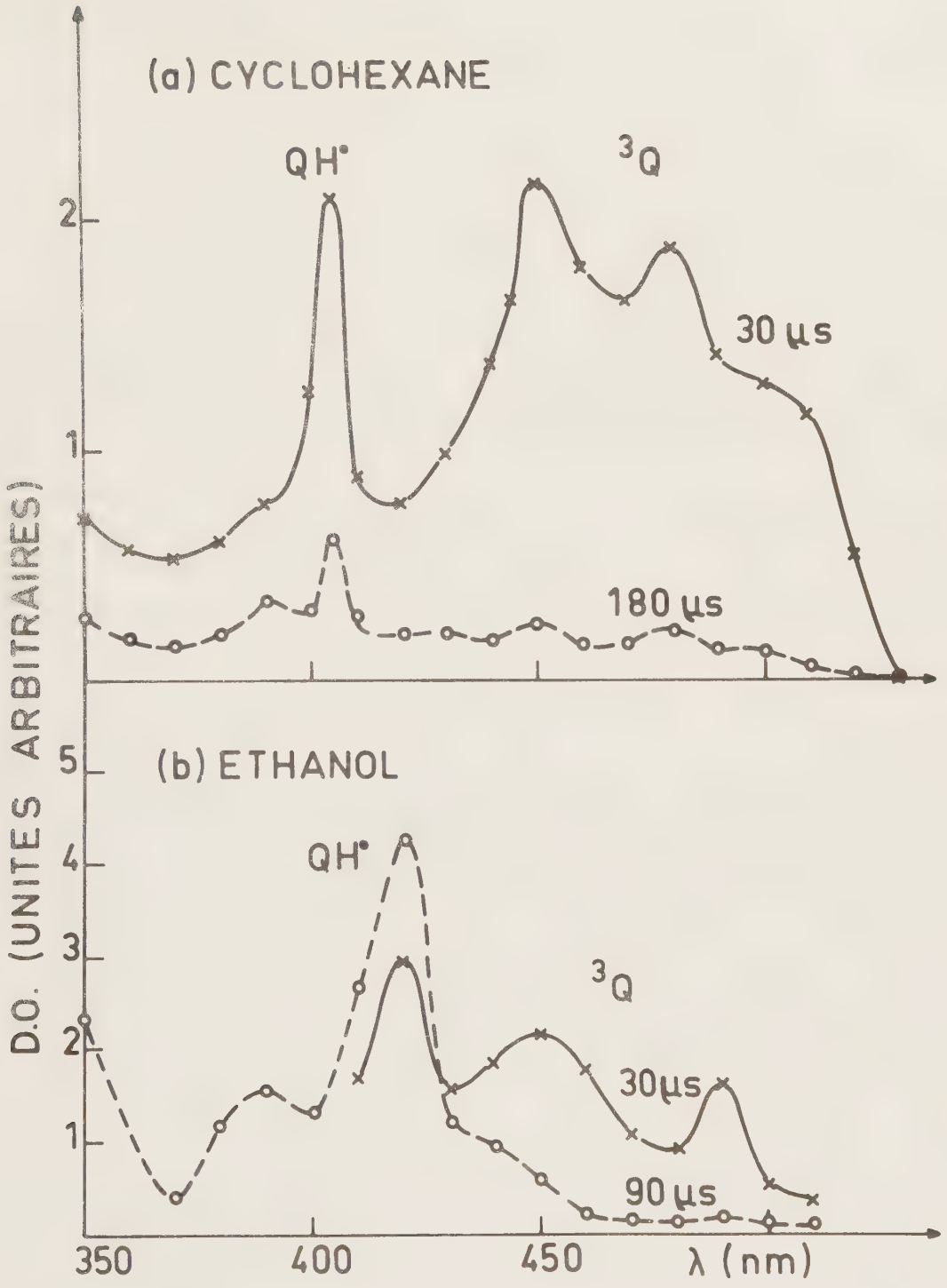


Fig. 23 : Evolution temporelle des spectres d'absorption des espèces transitoires observées par spectroscopie par éclair conventionnelle "microseconde" de la duroquinone en solution a) dans le cyclohexane ($4{,}8 \times 10^{-4}$ M), b) dans l'éthanol ($1{,}9 \times 10^{-4}$ M).

Le maximum d'absorption de cette nouvelle espèce se situe à 405 nm dans le cyclohexane et à 420 nm dans l'éthanol.

Nous remarquons dans les alcools :

a) un élargissement de la bande d'absorption autour du maximum
b) l'existence d'un épaulement à 440 nm.

En milieu acide, les spectres restent inchangés mais dans les alcools l'épaulement à 440nm disparait, nous pouvons donc conclure à l'existence d'une troisième espèce dans les alcools : une durosemiquinone anionique.

Notons que, contrairement aux travaux antérieurs [23,27,29] de spectroscopie par éclair, les solutions étaient renouvelées après chaque éclair, ce qui nous a permis, bien avant l'utilisation du laser nanoseconde comme source d'excitation, de mettre en évidence dans un solvant alcane (fig. 23a) le spectre d'absorption du premier triplet ^3Q.

En effet, lorsque la solution n'est pas renouvelée après chaque éclair, le triplet réagit avec les produits de la photolyse et sa durée de vie réduite ne permet pas la détection par une spectroscopie par éclair conventionnelle "microseconde". Dans ce cas nous observons, comme dans ces travaux antérieurs, uniquement le spectre de la deuxième espèce transitoire. La concentration de cette espèce croît avec le nombre d'éclairs d'excitation. Nous avons donc, pour en faciliter l'observation par spectroscopie par éclair conventionnelle, pré-irradié une solution $5,8 \times 10^{-4}$ M de duroquinone dans le méthyl-cyclohexane.

Dans ces conditions, le spectre observé à différents instants après la fin de l'éclair est donné sur la figure 24. Ce spectre qui présente une bande étroite à 405 nm et une bande plus large à 330 nm, disparaît par un processus du second-ordre
($k = 1,2 \times 10^6$ $\varepsilon_{405\ nm}$ $M^{-1}\ s^{-1}$ et $k = 9,4 \times 10^5$ $\varepsilon_{330\ nm}$ $M^{-1}\ s^{-1}$).
C'est le radical neutre durosemiquinone $\dot{Q}H$.

Nous avons observé, dans des études de spectroscopie par éclair conventionnelle en fonction de la température, que la durée de vie de ^3Q augmentait quand la température diminuait. Parallèlement, la concentration en radicaux diminue, mais contrairement à Morantz [37], même aux températures voisines quelque supérieures au point de fusion du solvant (- 117°C pour l'éthanol), nous

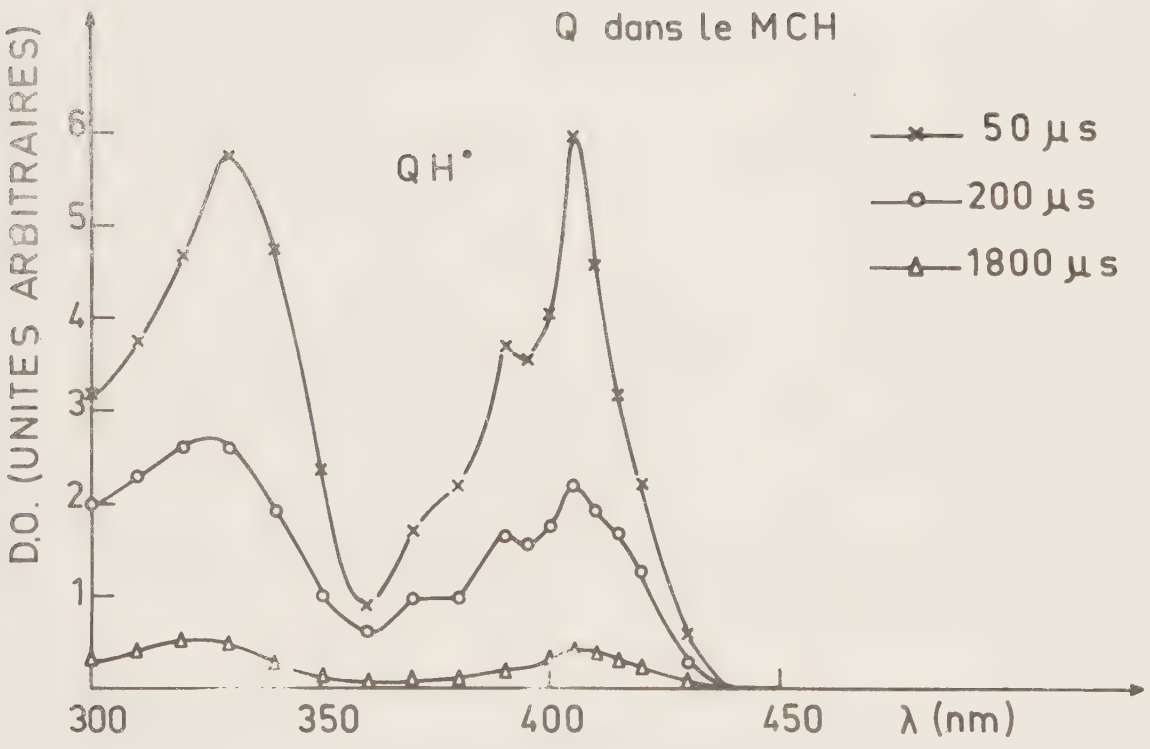


Fig. 24 : Evolution temporelle du spectre d'absorption du radical semiquinone $\dot{Q}H$ observé par spectroscopie par éclair "microseconde" d'une solution pré-irradiée de duroquinone ($5,8 \times 10^{-4}$ M) dans le méthylcyclohexane à 50 µs (x), 200 µs (o) et 1800 µs (Δ).

observons, après la disparition du triplet, l'absorption résiduelle du radical $\dot{Q}H$. Ce résultat est en accord avec l'observation du radical $\dot{Q}H$ dans des verres rigides à 77° K[18,19].

Nous venons de voir que dans les alcanes, l'effet du nombre d'éclairs d'excitation se caractérisait par la désactivation du triplet ^3Q et l'augmentation de la concentration en radicaux $\dot{Q}H$. Ceci ne peut être dû qu'à l'apparition d'un photoproduit stable, agissant comme réducteur, et en effet, nous avons décelé par spectrophotométrie dans les solutions irradiées la présence de durohydroquinone QH_2. De plus, nous avons vérifié qu'en présence de durohydroquinone QH_2, la concentration en radicaux $\dot{Q}H$ observée après un seul éclair d'excitation était plus importante qu'en absence de QH_2.

Il est important de rappeler ici que la désactivation du triplet ^3Q par la durohydroquinone QH_2, accumulée dans la solution par les éclairs successifs, explique pour une large part les difficultés rencontrées dans les études antérieures, et que nous en ferons une discussion plus détaillée dans le prochain chapitre.

5) Spectre d'absorption et condition d'apparition du radical-anion durosemiquinone $Q^{\dot{-}}$ dans l'éthanol

En spectroscopie par éclair "microseconde" de duroquinone dans l'éthanol, nous avons noté la présence d'une absorption à 440 nm qui disparaissait en milieu acide et qui pouvait être attribuée au radical-anion semiquinone $Q^{\dot{-}}$.

Lorsque les solutions alcooliques de duroquinone sont excitées par plusieurs éclairs successifs, nous observons, comme dans les solvants alcanes, une augmentation de la concentration en radicaux $\dot{Q}H$ (absorption à 420 nm) avec le nombre d'éclairs, mais nous observons aussi une augmentation plus rapide de l'absorption à 440 nm (longueur d'onde où n'absorbe pas le radical $\dot{Q}H$). La figure 25 montre les spectres observés par spectroscopie par éclair conventionnelle d'une solution $1,9 \times 10^{-4}$ M de duroquinone dans l'éthanol soumise à une excitation par un éclair, trois éclairs et cent éclairs.

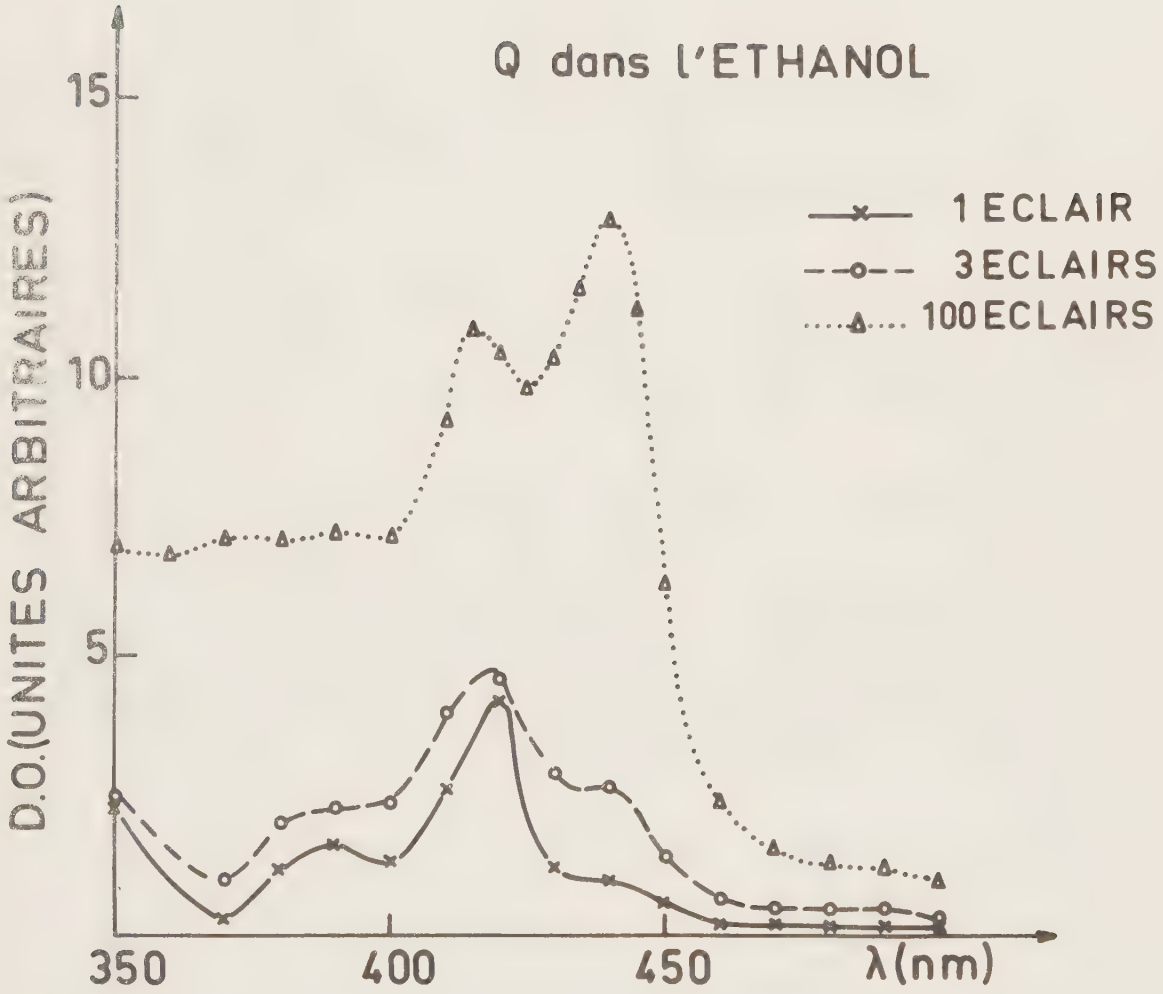


Fig. 25 : Spectres d'absorption des espèces transitoires observés par spectroscopie par éclair " microseconde " d'une solution 1,9 x 10^{-4} M de duroquinone dans l'éthanol après un éclair, trois éclairs et cent éclairs.

Le spectre obtenu au bout de cent éclairs est représenté de façon plus complète entre 300 et 480 nm sur la figure 26. Ce spectre avec ses trois pics caractéristiques à 440 nm, 415 nm et 323 nm est identique au spectre du radical-ion $Q^{\cdot-}$ préparé chimiquement par réduction par le dithionite de sodium de solutions alcalines de duroquinone dans l'éthylèneglycol[38].

Le radical-ion durosemiquinone $Q^{\cdot-}$ se forme par un processus du pseudo premier ordre ($k_{440nm} = 1,61 \times 10^4 \ s^{-1}$) et disparait très lentement par un processus du second ordre ($k_{440\ nm} = 2,39 \times 10^3 \quad \varepsilon_{440\ nm} \ M^{-1} \ s^{-1}$).

Notons encore que, même pour une excitation de cent éclairs, nous observons à côté de la formation du radical-ion $Q^{\cdot-}$ à 440 nm, la formation du radical neutre $\dot{Q}H$ à 420 nm. Le premier continue de se former alors que le dernier commence à disparaître.

6) Propriétés physiques du triplet ^3Q et du radical semiquinone $\dot{Q}H$:

Nous avons déterminé la force d'oscillateur (f) de la transition triplet-triplet de ^3Q, les coefficients d'extinction (ε) de l'absorption du triplet ^3Q et du radical semiquinone $\dot{Q}H$, et les rendements quantiques (ϕ) de leur formation dans le cyclohexane et l'éthanol.

6.1) Détermination de la force d'oscillateur de la transition triplet-triplet de ^3Q :

Dans le tableau 2, nous avons comparé les forces d'oscillateur calculées à partir de nos spectres d'absorption triplet-triplet déterminés dans le cyclohexane (fig. 18) et le benzène (fig. 18) à température ordinaire et dans le méthyl-cyclohexane à - 67° C (fig. 19), avec les forces d'oscillateur calculées à partir des spectres d'absorption triplet-triplet parus dans la littérature [31,28] et déterminés à température ordinaire dans le benzène par spectroscopie par éclair laser[31] et par radiolyse pulsée[28].

Nous avons utilisé dans nos calculs, l'expression usuelle de la force d'oscillateur

$$f = 4,33 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu$$

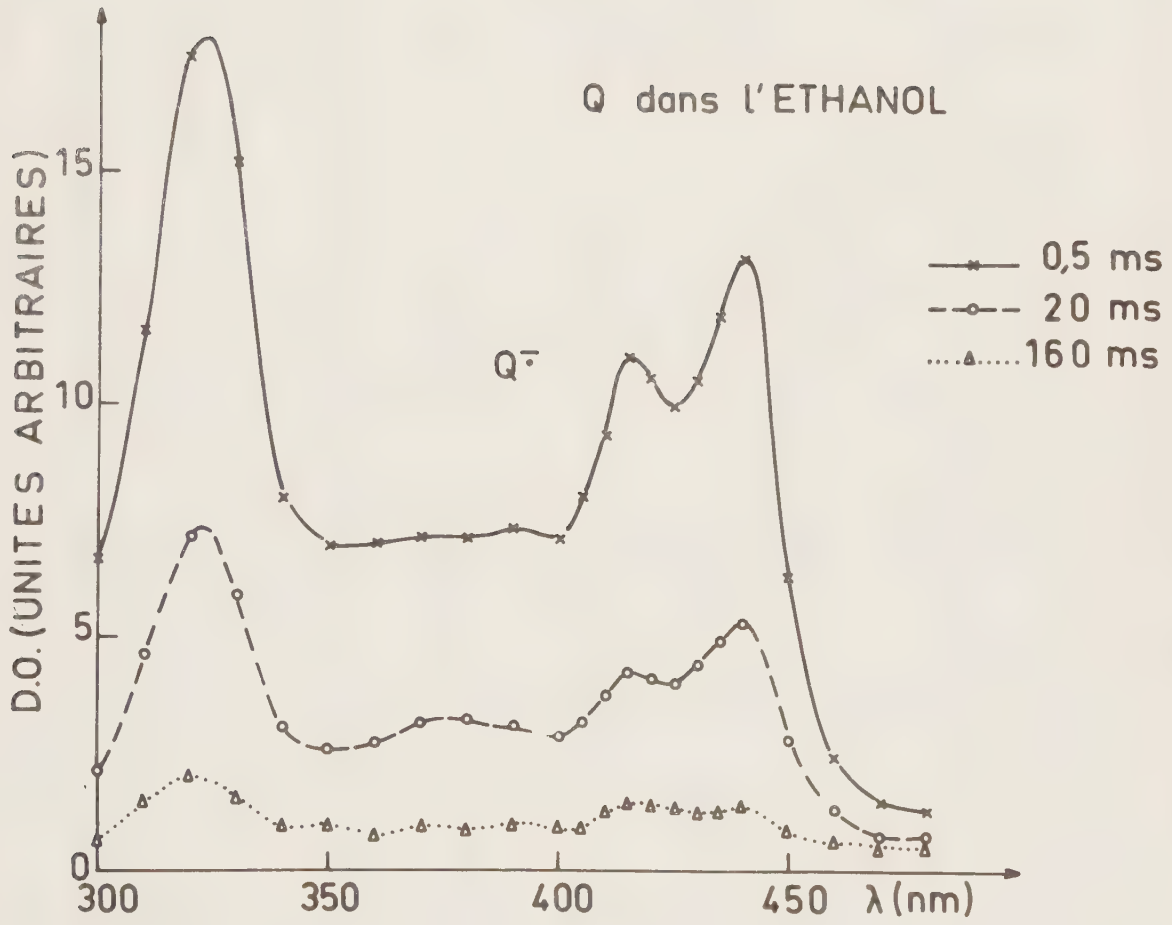


Fig. 26 : Spectre d'absorption du radical-ion semi-quinone Q^{-} observé par spectroscopie par éclair "microseconde" d'une solution $1,9 \times 10^{-4}$ M de duroquinone dans l'éthanol après cent éclairs.

TABLEAU 2 : FORCE D'OSCILLATEUR DU TRIPLET DE LA DUROQUINONE

CONDITIONS EXPERIMENTALES	SOLVANT	$\varepsilon\,(^3Q)$ de référence à 490 nm $M^{-1}\,cm^{-1}$	$f = 4{,}33 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu)\,d\nu$		Référence des spectres utilisés dans nos calculs
			$\nu_1 = 18868\ cm^{-1}$ (530 nm)		
			$\nu_2 = 27778\ cm^{-1}$ (360 nm)	$\nu_2 = 23810\ cm^{-1}$ (420 nm)	
Spectroscopie par éclair conventionnelle - 67° C	Méthyl-cyclohexane	5330[a]	0,116	0,092	ce travail
Spectroscopie par éclair laser + 25° C	Cyclohexane	5330[a]	0,120	0,090	ce travail
Spectroscopie par éclair laser + 25° C	Benzène	6950[b]	0,127	0,102	ce travail
Spectroscopie par éclair laser + 25° C	Benzène	6950[b]	-	0,093	(31)
Radiolyse pulsée + 25° C	Benzène	6950[b]	-	0,104	(28)

a) cyclohexane[39]

b) benzène[39]

en intégrant entre les minimums d'absorption 530 nm (ν_1 = 18868 cm^{-1}) et 360 nm (ν_2 = 27778 cm^{-1}) afin d'obtenir la valeur exacte de la force d'oscillateur, et entre 530 nm (ν_1 = 18868 cm^{-1}) et 420 nm (ν_2 = 23810 cm^{-1}) correspondant aux limites des spectres donnés dans la littérature.

Nous avons adopté comme coefficient d'extinction (ε) de référence pour le triplet ^3Q, les valeurs suivantes déterminées par Bensasson et Land[39] :

$\varepsilon(^3Q)$ = 5330 M^{-1} cm^{-1} à 490 nm dans le cyclohexane et et le méthyl-cyclohexane

$\varepsilon(^3Q)$ = 6950 M^{-1} cm^{-1} à 490 nm dans le benzène.

Les résultats donnés dans le tableau 2 montrent clairement que la force d'oscillateur ne varie pas avec la nature du solvant ou la température.

La force d'oscillateur du triplet ^3Q ainsi déterminée est :

$$f = 0,121 \pm 0,005$$

où 0,005 est l'erreur expérimentale maximale par rapport à la moyenne de cinq déterminations.

La constance de f est en accord avec l'étude développée par Amand[40] et Lavalette et al[41] concernant l'invariance de la force d'oscillateur d'une série d'hydrocarbures aromatiques en solution dans le cylohexane et le benzène à température ambiante.

6.2) Détermination du coefficient d'extinction du triplet ^3Q dans l'éthanol et l'eau par la méthode des forces d'oscillateur :

Nous venons de vérifier expérimentalement la propriété d'invariance de la force d'oscillateur des transitions triplet-triplet avec le solvant, dans le cas où les interactions soluté-solvant sont négligeables comme dans le cyclohexane et le benzène. Si nous faisons l'hypothèse, qui sera confirmée par la suite, qu'un solvant polaire ne modifie pas non plus la force d'oscillateur, il est alors possible de déterminer les coefficients d'extinction $\varepsilon(\lambda)$ du triplet ^3Q, à chaque longueur d'onde λ, dans des solvants tels que l'éthanol ou l'eau. La force d'oscillateur f étant proportion-

nelle à la surface du spectre d'absorption tracé en portant les fréquences ν en abscisse et les coefficients d'extinction $\varepsilon(\nu)$ en ordonnée, il suffit d'égaliser les surfaces des spectres d'absorption du triplet ^3Q dans le cyclohexane (fig. 18), l'éthanol (fig. 18) et l'eau (fig. 20) pour en déduire les valeurs suivantes des coefficients d'extinction du triplet ^3Q :

$\varepsilon(^3Q) = 5585 \pm 550\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 490 nm dans l'éthanol

$\varepsilon(^3Q) = 4200 \pm 450\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 500 nm dans l'eau.

6.3) Détermination du coefficient d'extinction du radical semiquinone $\dot{Q}H$ dans l'éthanol et le cyclohexane :

Il est plus commode pour l'exposé de la méthode utilisée d'écrire les différentes réactions de la duroquinone excitée sous la forme suivante:

$$^1Q_o + h\nu \xrightarrow{Ia} {}^3Q \qquad (12)$$

$$^3Q \xrightarrow{k_2} {}^1Q_o \qquad (13)$$

$$^3Q + SH_2 \xrightarrow{k_3} \dot{Q}H + \dot{S}H \qquad (14)$$

$$2\,\dot{Q}H \xrightarrow{k_4} QH_2 + {}^1Q_o \qquad (16)$$

$$^3Q + QH_2 \xrightarrow{k_5} 2\,\dot{Q}H \qquad (17)$$

où ^1Q_o est la duroquinone à l'état fondamental, ^3Q le premier état triplet de la duroquinone, SH_2 le solvant, $\dot{Q}H$ le radical semiquinone et QH_2 la durohydroquinone.

Le rendement quantique de formation en radicaux $\dot{Q}H$ par les réactions (14) et (17) est :

$$\phi(\dot{Q}H) = \frac{1}{Ia} \cdot \frac{d[\dot{Q}H]}{dt} = \frac{1}{I_a}\left(k_3[^3Q][SH_2] + 2k_5[^3Q][QH_2]\right) \qquad (26)$$

où I_a est le nombre de photons absorbés par la duroquinone par unité de temps.

Par ailleurs, si nous faisons l'hypothèse de l'état stationnaire pour le triplet ^3Q, nous en déduisons son rendement quantique $\phi\ (^3Q)$ par la relation (27) :

$$\phi\ (^3Q) = \frac{1}{I_a}\left(k_2\ [^3Q]\ + k_3\ [^3Q]\ [SH_2]\ + k_5\ [^3Q]\ [QH_2]\right) \qquad (27)$$

En éliminant I_a entre les équations (26) et (27), nous obtenons :

$$\frac{\phi\ (^3Q)}{\phi\ (\dot{Q}H)} = \frac{k_2\ [^3Q]\ + k_3\ [^3Q]\ [SH_2]\ +\ k_5\ [^3Q]\ [QH_2]}{k_3\ [^3Q]\ [SH_2]\ + 2k_5\ [^3Q]\ [QH_2]} \qquad (28)$$

Nous avons favorisé la réaction (17) en ajoutant dans les solutions de duroquinone une concentration suffisante de durohydroquinone QH_2 pour négliger la photoréduction de ^3Q par le solvant (réaction 14). Dans ces conditions, l'équation (28) se simplifie et peut être écrite sous la forme (29) mettant en évidence les changements d'absorption observés directement sur les oscillogrammes :

$$\frac{DO\ (^3Q)_{t=0}}{DO\ (\dot{Q}H)max} = \frac{1}{2}\ \frac{\varepsilon\ (^3Q)}{\varepsilon\ (\dot{Q}H)}\ \left(1 + \frac{k_2\ [^3Q]}{k_5\ [^3Q][QH_2]}\right) \qquad (29)$$

Dans cette expression, $DO\ (^3Q)_{t=o}$ est la densité optique mesurée immédiatement après l'éclair aux λ max des absorptions du triplet ^3Q (λ max = 490 nm) ou du radical $\dot{Q}H$ (λ max = 420 nm dans l'éthanol et 407,5 nm dans le cyclohexane), et $DO\ (\dot{Q}H)_{max}$ est la densité optique mesurée après la disparition complète du triplet à la λ max de l'absorption du radical $\dot{Q}H$.

6.3.1) $\varepsilon\ (\dot{Q}H)$ dans l'éthanol :

Les concentrations choisies $[^3Q] = 10^{-5}$ M et $[QH_2] = 2$ à 6 x 10^{-4} M sont telles que le triplet ^3Q disparaît principalement par la réaction (17). Par conséquent

$$k_5\ [^3Q]\ [QH_2] \gg k_2\ [^3Q]$$

et l'équation (29) se simplifie encore :

$$\varepsilon\ (\dot{Q}H) = \frac{1}{2}\ \frac{\varepsilon\ (^3Q)}{DO(\ ^3Q)t=o}\ DO\ (\dot{Q}H)_{max} \qquad (30)$$

ce qui correspond à une stoechiométrie de 2 pour la photoréduction. Dans ces conditions, le coefficient d'extinction du radical semiquinone $\dot{Q}H$ est :

$\varepsilon(\dot{Q}H) = 5500 \pm 500\ M^{-1}$ à 420 nm dans l'éthanol.

Cette valeur est une valeur moyenne tirée de plus de quinze expériences, obtenue pour quatre solutions mixtes différentes, excitées à 265 nm ou à 353 nm, longueur d'onde où seule absorbe la duroquinone.

L'erreur indiquée est l'écart expérimental maximum par rapport à la moyenne.

6.3.2) $\varepsilon(\dot{Q}H)$ et $f(\dot{Q}H)$ dans le cyclohexane :

La solubilité de la durohydroquinone QH_2 ($\simeq 5\times10^{-5}$ M) est telle que les réactions (13) et (14) ne sont pas négligeables par rapport à la réaction (17). Néanmoins, la réaction (17) peut être considérée comme l'unique source de production du radical $\dot{Q}H$ dans nos conditions expérimentales où le rapport

$$\frac{DO\ (^3Q)\ \text{à}\ 490\ nm}{DO\ (\dot{Q}H)\ \text{à}\ 407{,}5\ nm}$$

est égal à un en présence de QH_2 alors qu'il est de 0,0063 en absence de QH_2.

L'équation (29) écrite sous la forme suivante :

$$\varepsilon(\dot{Q}H) = \frac{1}{2}\ \frac{\varepsilon(^3Q)}{DO\ (^3Q)t=o}\ .\ DO\ (\dot{Q}H)_{max}\ .\ \left(1 + \frac{k_2\ [^3Q]}{k_5\ [^3Q]\ [QH_2]}\right) \quad (31)$$

conduit, pour quatre expériences différentes, à :

$\varepsilon(\dot{Q}H) = 3600 \pm 300\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 407,5 nm dans le cyclohexane.

Bien que Bensasson et Land[39] aient obtenu une valeur très similaire $\varepsilon(\dot{Q}H) = 3500\ M^{-1}\ cm^{-1}$ par radiolyse pulsée, nous pensons que ces deux valeurs déterminées dans le cyclohexane doivent être considérées comme des valeurs minimales. La principale difficulté tient à la finesse du pic d'absorption du radical $\dot{Q}H$ dans le cyclohexane et à l'utilisation, surtout en radiolyse pulsée, d'un monochromateur de 2,5 nm de bande passante. Dans notre étude elle était de 1,2 nm.

Par ailleurs, si nous considérons que la force d'oscillateur du radical $\dot{QH}$

$f = 0,052 \pm 0,005$

calculée entre 460 nm (21740 cm^{-1}) et 365 nm (27400 cm^{-1}) de façon indépendante, dans l'eau à partir des résultats de Patel et Willson ($\varepsilon(\dot{QH}) = 4700\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 420nm[33])et dans l'éthanol à partir de nos résultats ($\varepsilon(\dot{QH}) = 5500\ M^{-1}$ à 420 nm), ne varie pas avec le solvant, nous en déduisons un coefficient d'extinction du radical $\dot{QH}$:

$\varepsilon(\dot{QH}) = 8850\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 407,5 nm dans le cyclohexane.

Etant donnée la bande passante du monochromateur utilisée dans toutes les expériences ultérieures, nous avons choisi comme coefficient d'extinction du radical $\dot{QH}$:

$\varepsilon(\dot{QH}) = 3600 \pm 300\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 407,5 nm dans le cyclohexane.

6.4) Détermination des rendements quantiques de formation de ^3Q dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau :

Cette méthode de détermination de rendements quantiques de formation en triplets, suggérée par Richards et Thomas[42], a été développée par Amand[40] et Amand et Bensasson[43]. Nous en rappellerons donc uniquement le principe.

Cette méthode consiste à choisir un corps de référence R dont on connait parfaitement le rendement quantique en triplets $\phi(^3R)$ et le coefficient d'extinction du triplet $\varepsilon(^3R)$, afin d'évaluer le nombre de photons absorbés N.

Des solutions de la substance de référence R et de duroquinone Q, ayant la même densité optique du singulet fondamental à la longueur d'onde d'excitation, sont soumises séparement à la spectroscopie par éclair laser. Dans le cas d'une faible conversion pour les deux composés, le nombre de molécules excitées R^* reste égal au nombre de molécules excitées Q^* dans la tranche d'analyse pendant la durée de l'éclair. $[R^*]$ et $[Q^*]$ sont eux-mêmes égaux au nombre de photons absorbés N :

$$[R^*] = [Q^*] = N$$

Les rendements quantiques de formation en triplets ^3R et ^3Q sont par suite :

$$\phi\,(^3R) = \frac{[^3R]}{N} \quad \text{et} \quad \phi(^3Q) = \frac{[^3Q]}{N}$$

d'où $\phi\,(^3Q) = \phi\,(^3R) \cdot \dfrac{[^3Q]}{[^3R]}$

et $$\phi\,(^3Q) = \phi\,(^3R) \cdot \frac{DO(^3Q)}{DO(^3R)} \cdot \frac{\varepsilon\,(^3R)}{\varepsilon\,(^3Q)} \qquad (32)$$

Il suffit, par conséquent, de mesurer, à la longueur d'onde des maximumsd'absorption,les densités optiques du triplet de la référence $DO(^3R)$ d'une part, et du triplet ^3Q de la duroquinone $DO(^3Q)$ d'autre part.

Nous avons choisi comme références le naphtalène (N) et l'anthracène (A) pour les excitations laser à 265 nm et 353 nm respectivement, avec $\phi\,(^3N) = 0{,}75$ [43] , $\varepsilon\,(^3N) = 24500\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 414 nm dans le cyclohexane[39], $\phi\,(^3A) = 0{,}71$ [43] et $\varepsilon\,(^3A) = 64700\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 422,5 nm dans le cyclohexane[39].

Les rendements quantiques en triplets ainsi déterminés dans le cyclohexane et l'éthanol pour des excitations à 265 nm et 353 nm et dans les solutions aqueuses pour des excitations à 265 nm sont voisins de l'unité :

$\phi\,(^3Q) = 1{,}00 \pm 0{,}15$ dans le cyclohexane et l'éthanol
$\phi\,(^3Q) = 0{,}85 \pm 0{,}1$ dans l'eau.

Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur $\phi\,(^3Q) = 1$ de Nafisi-Movaghar et Wilkinson[29] déterminée par une méthode indirecte reposant sur l'analyse des produits finaux et un mécanisme réactionnel de la duroquinone en solution dans l'isopropanol.

En conclusion, le rendement quantique $\phi\,(^3Q) = 1$ est indépendant du solvant et de la longueur d'onde d'excitation.

6.5) Détermination des rendements quantiques de formation de $\dot{Q}H$ dans le cyclohexane et l'éthanol :

Nous avons appliqué la méthode précédente à la détermination des rendements quantiques de formation du radical semiquinone $\dot{Q}H$. L'équation (32) devient :

$$\phi(\dot{Q}H) = \phi(^3R) \cdot \frac{DO(\dot{Q}H)}{DO(^3_R)} \cdot \frac{\varepsilon(^3R)}{\varepsilon(\dot{Q}H)} \qquad (33)$$

Les coefficients d'extinction du radical $\varepsilon(\dot{Q}H)$ utilisés sont ceux que nous avons déterminés précédemment. Les densités optiques du radical $DO(\dot{Q}H)$ sont mesurées à la λ max de $\dot{Q}H$ à l'instant $t = 20\ \mu s$ dans nos expériences, temps au bout duquel le triplet ^3Q a complètement disparu et durant lequel la disparition du radical $\dot{Q}H$, compte tenu de sa longue durée de vie, est négligeable.

Remarquons qu'il est possible de simplifier la méthode en utilisant, d'une part, le triplet ^3Q comme référence R, la formule (33) devenant alors :

$$\phi(\dot{Q}H) = \phi(^3Q) \cdot \frac{DO(\dot{Q}H)}{DO(^3Q)} \cdot \frac{\varepsilon(^3Q)}{\varepsilon(\dot{Q}H)} \qquad (34)$$

et en mesurant, d'autre part, sur le même oscillogramme à la λ max de $\dot{Q}H$, les densités optiques de l'espèce transitoire
- à l'instant t_o à la fin de l'éclair laser lorsque l'absorption est due uniquement au triplet ^3Q
- et à l'instant $t = 20\ \mu s$ après la disparition du triplet ^3Q, lorsqu'elle est due uniquement au radical $\dot{Q}H$.

Les coefficients d'extinction $\varepsilon(^3Q)$ à 407,5 nm dans le cyclohexane et à 420 nm dans l'éthanol sont déduits des spectres respectifs du triplet ^3Q et de leur normalisation à la valeur connue de $\varepsilon(^3Q)$ à 490 nm.

Les rendements quantiques obtenus par les deux méthodes sont :

$\phi(\dot{Q}H) = 0{,}09 \pm 0{,}03$ dans le cyclohexane
$\phi(\dot{Q}H) = 0{,}41 \pm 0{,}10$ dans l'éthanol

Ces valeurs sont la moyenne d'une série d'expériences effectuées avec six concentrations différentes dans l'éthanol et trois dans le cyclohexane. Les erreurs indiquées sont des erreurs expérimentales maximales par rapport à la moyenne.

Le rendement quantique de formation du radical $\dot{Q}H$ ou encore le rendement de photoréduction de ^3Q par le solvant, est plus élevé dans l'éthanol

que dans le cyclohexane.

6.6) Conclusion :

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

En résumé, nous avons pris pour référence le coefficient d'extinction du triplet de la duroquinone $\varepsilon(^3Q) = 5330\ M^{-1}\ cm^{-1}$ déterminé à 490 nm dans le cyclohexane par Bensasson et Land[39], et nous avons constaté que la force d'oscillateur était indépendante de la nature du solvant, cyclohexane ou benzène. En supposant que :
f (eau) = f (éthanol) = f (cyclohexane) = f (benzène) = 0,12 nous avons déterminé les coefficients d'extinction du triplet ^3Q (Parag. 6.2) :

$\varepsilon(^3Q) = 5585\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 490 nm dans l'éthanol , et
$\varepsilon(^3Q) = 4200\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 500 nm dans l'eau

Ces coefficients d'extinction nous ont permis d'obtenir, par l'équation (32) les rendements quantiques de formation du triplet dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau (Parag. 6.4) :

$$\phi(^3Q) = 1,00 \pm 0,15$$

Ces rendements sont en bon accord avec la valeur $\phi(^3Q) = 1$ obtenue par Nafisi-Movaghar et Wilkinson[29] dans l'isopropanol par une autre méthode. Cet accord en retour apporte une justification supplémentaire de l'hypothèse de l'invariance de la force d'oscillateur avec la polarité des solvants utilisés.

Par ailleurs, le coefficient d'extinction du triplet $\varepsilon(^3Q) = 5585\ M^{-1}\ cm^{-1}$ nous a servi à la détermination des coefficients d'extinction du radical $\dot{Q}H$:

$\varepsilon(\dot{Q}H) = 5500\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 420 nm dans l'éthanol
$\varepsilon(\dot{Q}H) = 3600\ M^{-1}\ cm^{-1}$ à 407,5 nm dans le cyclohexane
par les équations (30) et (31) respectivement.

Il nous était, en effet, indispensable de connaître les coefficients d'extinction du radical $\dot{Q}H$ dans l'éthanol et le cyclohexane pour calculer

TABLEAU 3 : Forces d'oscillateur (f), coefficients d'extinction (ε) et rendements quantiques de formation (Ø) du triplet de la duroquinone ^3Q et du radical duro-semiquinone $\dot{Q}H$

Espèce transitoire	Solvant	λ max nm	f	ε (λ max) $M^{-1}\ cm^{-1}$	Ø
^3Q	Cyclohexane	490	0,121 ± 0,005	5330 ± 550	1,00 ± 0,15
	Ethanol	490		5585 ± 550	1,00 ± 0,15
	Eau	500		4200 ± 450	0,85 ± 0,15
$\dot{Q}H$	Cyclohexane	407,5	0,052 ± 0,005	3600 ± 300	0,09 ± 0,03
	Ethanol	420		5500 ± 500	0,41 ± 0,10
	Eau	420		4700 + 500	0,00

par les équations (33) et (34) les rendements quantiques de formation du radical $\dot{Q}H$ (réaction 14) :

ϕ ($\dot{Q}H$) = 0,41 dans l'éthanol

ϕ ($\dot{Q}H$) = 0,09 dans le cyclohexane

Nous avons déterminé par les méthodes décrites précédemment le rendement quantique de formation de $\dot{Q}H$ dans l'isopropanol, en prenant, pour valeur des coefficients d'extinction du triplet ^3Q et du radical $\dot{Q}H$ dans l'isopropanol, les valeurs déterminées dans l'éthanol. Le rendement quantique trouvé (0,4) est identique à celui que nous avons déterminé dans l'éthanol. Il est deux fois plus petit que celui de 0,78 déterminé par Nafisi-Movaghar et Wilkinson[29] dans l'isopropanol en solution acide par une méthode indirecte basée essentiellement sur la cinétique d'apparition des produits finaux formés par irradiation continue. Ce désaccord n'est qu'apparent comme nous le verrons au paragraphe 7.3.

7. Mécanisme de la photoréduction - Discussion :

7.1) Précurseur du radical semiquinone $\dot{Q}H$

Par spectroscopie par éclair conventionnelle de la duroquinone en solution dans la paraffine liquide, Bridge et Porter[23] ont observé principalement le triplet ^3Q et le radical semiquinone $\dot{Q}H$. En observant que la vitesse de formation du radical $\dot{Q}H$ était plus rapide que la vitesse de disparition du triplet ^3Q, ils conclurent que le premier état singulet excité ^1Q était le précurseur du radical $\dot{Q}H$. Wilkinson[25] d'une part, et Land[28] d'autre part, ont montré par des expériences de transfert d'énergie que le triplet ^3Q devait être le précurseur du radical $\dot{Q}H$ dans l'isopropanol, la paraffine liquide et le benzène.

Pour résoudre ce différend, il convient de remarquer qu'un rendement quantique en triplets ϕ (^3Q) = 1 exclut toute possibilité de réaction d'un état singulet excité $^1Q^*$ avec le cyclohexane et l'éthanol pour former le radical $\dot{Q}H$. Par conséquent, le radical $\dot{Q}H$ est formé exclusivement à partir du triplet ^3Q de la duroquinone selon la réaction (14).

$$^3Q + SH_2 \longrightarrow \dot{Q}H + \dot{S}H \qquad (14)$$

Notons par ailleurs que la preuve directe de cette réaction n'est pas accessible en spectroscopie par éclair dans le cyclohexane et l'éthanol, car le coefficient d'extinction du triplet ^3Q est supérieur à celui du radical $\dot{Q}H$ à la λ_{max} d'absorption de $\dot{Q}H$, ce qui a pour effet de masquer la cinétique de formation de $\dot{Q}H$.

7.2) Précurseur du radical-ion $Q^{\dot{-}}$ dans l'éthanol :

Bridge et Porter[23] ont observé dans les solutions alcooliques une troisième espèce transitoire présentant des maximums d'absorption à 420 et 440 nm, le radical-anion durosemiquinone $Q^{\dot{-}}$. Ils ont déduit de leur étude en fonction du pH que ce radical-ion $Q^{\dot{-}}$ se formait lentement à partir de la dissociation du radical neutre $\dot{Q}H$ suivant la réaction

$$\dot{Q}H \rightleftharpoons Q^{\dot{-}} + H^+$$

qui serait en réalité un équilibre.

Cette réaction n'a jamais été remise en question jusqu'à présent, et en effet, nous avons constaté uniquement dans les solutions alcooliques la présence du radical neutre semiquinone $\dot{Q}H$ aux pH $\leqslant$ 7 et celle du radical-ion semiquinone $Q^{\dot{-}}$ aux pH $\geqslant$ 7.

Cette étude en fonction du pH montre bien que les deux radicaux semiquinones $\dot{Q}H$ et $Q^{\dot{-}}$ sont l'acide et sa base conjuguée, mais elle ne prouve pas que le radical-ion $Q^{\dot{-}}$ observé dans les solutions alcooliques provienne effectivement du radical neutre $\dot{Q}H$.

Cette espèce pourrait aussi se former par transfert d'électron à partir du radical solvant $CH_3\dot{C}HOH$, et non par dissociation du radical neutre $\dot{Q}H$.

$$CH_3\dot{C}HOH + Q \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HOH + Q^{\dot{-}}$$

Cette réaction a déjà été observée par Willson[44] dans la radiolyse pulsée de quinones en solution dans l'éthanol en présence de N_2O.

Si la solution n'est pas changée à chaque éclair, nous avons observé que l'absorption à 440 nm due à $Q^{\cdot-}$ augmentait plus vite que l'absorption à 420 nm, due au radical $\dot{Q}H$, jusqu'à la recouvrir totalement au bout de cent éclairs. Le spectre obtenu alors est celui du radical-ion $Q^{\cdot-}$ (fig. 25).

Nous suggérons que cette formation de $Q^{\cdot-}$ croissante avec le nombre d'éclairs est due aux réactions principales suivantes:

$$^3Q + CH_3CH_2OH \longrightarrow \dot{Q}H + CH_3\dot{C}HOH \quad (35)$$

$$\dot{Q}H + \dot{Q}H \longrightarrow Q + QH_2 \quad (36)$$

$$CH_3\dot{C}HOH + Q \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HOH + Q^{\cdot-} \quad (37)$$

$$\dot{Q}H_2^* \longrightarrow \dot{Q}H + H\cdot \quad (38)$$

$$H\cdot + CH_3CH_2OH \longrightarrow H_2 + CH_3\dot{C}HOH \quad (39)$$

La formation de $Q^{\cdot-}$ par la réaction (37) sera croissante car la formation de $CH_3\dot{C}HOH$ croît avec le nombre d'éclairs par les réactions (38) et (39).

Nous savons, en effet que les hydroquinones se dissocient[20,45,47] par irradiation ultra-violette selon la réaction (38), et que l'atome d'hydrogène H· réagit très rapidement avec l'éthanol[48] en donnant le radical solvant $CH_3\dot{C}HOH$ (réaction 39). Dans ces expériences de spectroscopie par éclair "microseconde", la lumière d'excitation utilisée se situe entre 255 et 385 nm (Filtres Corning CS 7-54). Nous montrerons, dans le prochain chapitre, que la dissociation de la durohydroquinone ne peut avoir lieu que pour des longueurs d'onde inférieures à 265 nm.

7.3) Discussion sur le rendement quantique de formation de radicaux semiquinones $\dot{Q}H$.

Nous pouvons désormais expliquer le désaccord apparent entre le rendement quantique ϕ ($\dot{Q}H$) = 0,78 déterminé par Nafisi-Movaghar et Wilkinson en milieu acide[29] et le rendement quantique ϕ ($\dot{Q}H$) = 0,4 que nous avons déterminé en milieu neutre.

Dans nos expériences, nous avons mesuré après la disparition complète du triplet dans les solutions alcooliques neutres, le rendement en $\dot{Q}H$ due à la réaction

$$^3Q + SH_2 \longrightarrow \dot{Q}H + \dot{S}H$$

Ce rendement a été doublé dans le cas des expériences de Nafisi-Movaghar et Wilkinson[29] puisqu'ils ont ajouté à ce $\dot{Q}H$, le $\dot{Q}H$ formé par la réaction :

$$\dot{S}H + Q \longrightarrow Q^{\dot{-}} + SH^+$$

suivie en milieu acide de la réaction

$$Q^{\dot{-}} + H^+ \longrightarrow \dot{Q}H$$

7.4) Nature électronique de l'état triplet le plus bas de la duroquinone :

Par une étude de la durée de vie des triplets des p-benzoquinones méthylés en fonction du nombre de groupements méthyles Kemp et Porter[31] avaient suggéré que l'état triplet le plus bas de la duroquinone était de caractère $^3(\pi, \pi^*)$ dans l'éthanol. En effet, les alcènes s'additionnent à la duroquinone pour donner exclusivement des cyclobutanes[49,50] alors que la p-benzoquinone de caractère $^3(n, \pi^*)$ conduit à des oxétanes [51].

Par contre, la photoréduction observée dans le cyclohexane et plus particulièrement dans l'éthanol et l'isopropanol, indiquerait que l'état triplet le plus bas de la duroquinone serait de caractère $^3(n, \pi^*)$. En effet, dans le cas d'un triplet $^3(n,\pi^*)$ l'excitation sera localisée sur l'atome d'oxygène du groupement carbonyle, alors que dans le cas d'un triplet $^3(\pi,\pi^*)$ l'excitation est plus délocalisée et ne favoriserait pas la fixation d'un atome d'hydrogène sur le groupement carbonyle.

Par ailleurs, la transition triplet $\longleftarrow$ singulet excité dans les hydrocarbures aromatiques est interdite en première approximation. Mais une perturbation due à l'interaction spin-orbite peut lever cette interdiction. Le calcul par El-Sayed[52a]

des interactions spin-orbite concernant les transitions $^1(\pi,\pi^*) \rightsquigarrow {}^3(\pi,\pi^*)$, $^1(n,\pi^*) \rightsquigarrow {}^3(n,\pi^*)$ et $^1(n,\pi^*) \rightsquigarrow {}^3(\pi,\pi^*)$ a donné les règles de sélection suivantes (approximation de Born-Oppenheimer):

la transition $\rightsquigarrow$ étant beaucoup plus rapide que la transition $\not\rightsquigarrow$.

Ces règles de sélection appliquées à la duroquinone, dont le rendement quantique de formation en triplets est un, suggère l'ordre décroissant suivant pour les niveaux d'énergie de cette molécule :

$$^1(\pi,\pi^*) > {}^1(n,\pi^*) > {}^3(\pi,\pi^*) > {}^3(n,\pi^*)$$

Ces propriétés photochimiques apparemment contradictoires conduisent à penser que les états triplets $^3(n,\pi^*)$ et $^3(\pi,\pi^*)$ sont très voisins dans le cas de la duroquinone.

7.5) Mécanisme de la photoréduction

7.5.1) dans le cyclohexane et l'éthanol :

L'ensemble de nos résultats concernant la spectroscopie par éclair de solutions dégazées et neutres de duroquinone dans le cyclohexane et l'éthanol, dont la concentration est inférieure à 10^{-3}M, peut se résumer selon le mécanisme suivant :

- Pour un éclair d'excitation :

Dans le cyclohexane et l'éthanol :

$$^1Q_o + h\nu \longrightarrow {}^1Q^*$$

$$^1Q^* \longrightarrow {}^3Q$$

$$^3Q + {}^3Q \longrightarrow {}^1Q^* + {}^1Q_o$$

$$^3Q + SH_2 \longrightarrow \dot{Q}H + \dot{S}H$$

$$2\,\dot{Q}H \longrightarrow QH_2 + {}^1Q_o$$

Dans l'éthanol seulement, en raison d'un potentiel d'oxydo-réduction du radical éthanol inférieur à celui du radical cyclohexane :

$$CH_3\dot{C}H\ OH + {}^1Q_o \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HOH + Q^{\cdot-}$$

$$CH_3\overset{+}{C}H\ OH + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH\ OH + CH_3CH_2OH_2^+$$

En milieu acide :

$$Q^{\cdot-} + H^+ \longrightarrow \dot{Q}H$$

En milieu basique :

$$\dot{Q}H \longrightarrow Q^{\cdot-} + H^+$$

- Pour plus d'un éclair d'excitation

Dans ce cas des réactions secondaires interviennent, elles sont dues essentiellement à la présence de la durohydroquinone QH_2 formée dès le premier éclair d'excitation. Dans l'éthanol :

$$QH_2 + h\nu \longrightarrow QH_2^*$$

$$QH_2^* \longrightarrow \dot{Q}H + H^{\cdot}$$

$$H^{\cdot} + CH_3CH_2OH \longrightarrow H_2 + CH_3\dot{C}HOH$$

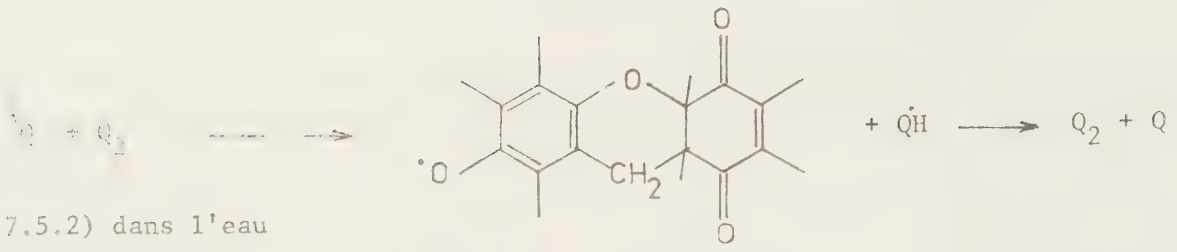
$$CH_3\dot{C}HOH + {}^1Q_o \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HOH + Q^{\cdot-}$$

$$CH_3\overset{+}{C}HOH + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHOH + CH_3CH_2OH_2^+$$

En anticipant sur nos résultats, il convient d'ajouter à ce mécanisme, la réaction importante de photoréduction de ${}^3Q$ par QH_2 qui fera l'objet du prochain chapitre. Cette réaction est observée dans le cyclohexane et l'éthanol.

$${}^3Q + QH_2 \longrightarrow 2\ \dot{Q}H$$

Pour des concentrations en duroquinone supérieures à 10^{-3} M, la diduroquinone Q_2, dont la formation est probablement due à l'annihilation triplet-triplet dans l'éthanol, réduit aussi[27,29,30] le triplet ${}^3Q$ selon la réaction



7.5.2) dans l'eau

L'eau semble être un solvant inerte pour les faibles concentrations en duroquinone. L'arrachement direct d'un atome d'hydrogène à une molécule d'eau par la duroquinone excitée n'est pas énergétiquement possible. En effet, la chaleur de la réaction (ΔH) de transfert d'hydrogène

$$^3Q + H_2O \longrightarrow \dot{Q}H + OH^{\cdot}$$

est

$$\Delta H = D\ (C = O) + D\ (O\text{-}H)_{H_2O} - D\ (C\text{-}O) - D\ (O\text{-}H)_{Q} - E\ (^3Q)$$

où $D(O\text{-}H)_{H_2O}$ et $D(O\text{-}H)_{Q}$ sont les énergies de liaison du groupement O-H de l'eau et du radical $\dot{Q}H$ respectivement, D (C-O) et D (C=O) sont celles des liaisons carbone-oxygène simple et double et E (^3Q) l'énergie du premier état triplet de la duroquinone.

En prenant les valeurs approximatives usuelles de ces termes,

$$\Delta H = 152 + 119 - 70 - 104 - 55 = 42\ Kcal.M^{-1}$$

nous voyons que la réaction est endothermique. Elle reste endothermique même si l'on considère que la réaction se fait par un exciplexe singulet pour une excitation de 353nm (81 Kcal. M^{-1}).

La structure du radical-ion $Q^{\cdot-}$ dans le spectre d'absorption du triplet ^3Q dans l'eau indiquerait la présence d'un exciplexe triplet $^3(Q^{\cdot-}, H_2O^{+})$

$$^3Q + H_2O \longrightarrow {}^3(Q^{\cdot-}, H_2O^{+}) \longrightarrow Q + H_2O$$

Par ailleurs, la réaction d'annihilation triplet-triplet conduit dans l'eau à la formation des radicaux-ions $Q^{\cdot-}$ et $Q^{+\cdot}$. Ces radicaux-ions pourraient dissocier l'eau pour donner l'hydroquinone et des hydroxyquinones[52b] selon le mécanisme suivant :

$$^3Q + {}^3Q \longrightarrow Q^{\cdot -} + Q^{\cdot +}$$

$$Q^{\cdot -} + Q^{\cdot +} \longrightarrow 2\,{}^1Q_o$$

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$

$$Q^{\cdot -} + H^+ \longrightarrow \dot{Q}H$$

$$2\,\dot{Q}H \longrightarrow QH_2 + {}^1Q_o$$

$$Q^{\cdot +} + OH^- \longrightarrow {}^1Q_o + OH\cdot$$

$${}^1Q_o + OH\cdot \longrightarrow \dot{Q}OH$$

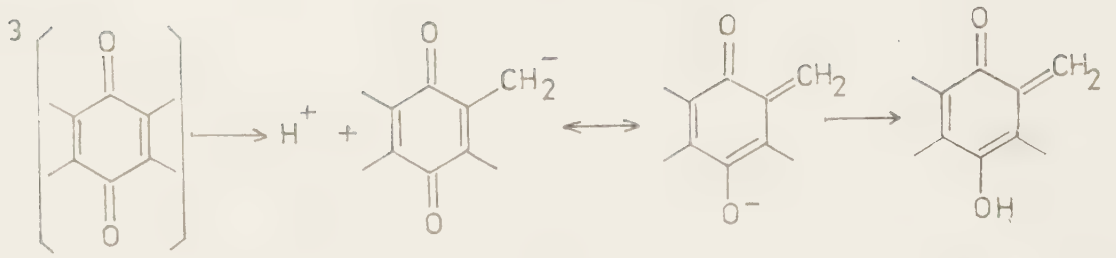
Les hydroxyquinones ont été observées dans la photolyse d'autres p-benzoquinones en solution dans l'eau[11,12,53].

Ce schéma de la photoréduction et de la photohydroxylation des p-benzoquinones et d'autres cétones aromatiques en solution dans l'eau, faisant intervenir une annihilation triplet-triplet, ou en d'autres termes de la dissociation photosensibilisée de l'eau, est plus probable que les deux processus proposés par d'autres auteurs[54-56] :

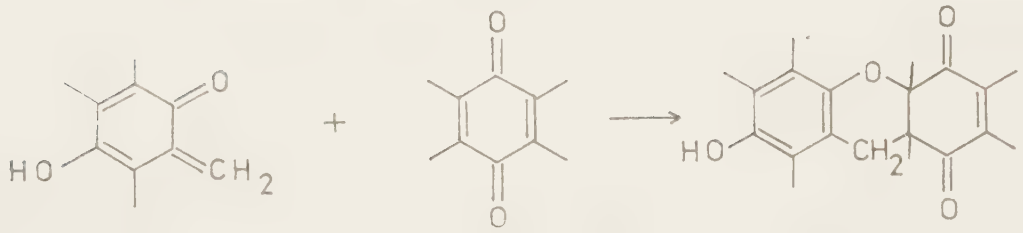
a) l'arrachement direct d'atome d'hydrogène à une molécule d'eau par la quinone excitée[55]. Ce processus n'est pas favorisé énergétiquement.

b) l'interaction entre la quinone excitée et la quinone à l'état fondamental[56]. En effet, ce processus n'est observé ni dans le cas de la duroquinone (parag. 3.2) ni dans celui de l'anthraquinone[57].

Selon Kemp et Porter[31], la déprotonation du triplet ^3Q pourrait être favorisée dans l'eau. Elle conduirait à l'o-quinone méthide (réaction 40) qui réagirait avec la duroquinone à l'état fondamental pour former la diduroquinone (réaction 41).



(40)



(41)

Dans nos expériences, nous n'avons pas décelé en solution aqueuse la présence de l'anion de l'o-quinone méthide.

CHAPITRE III

PHOTOREDUCTION DE LA DUROQUINONE PAR LA DUROHYDROQUINONE

1) Introduction :

Hermann et Schenck[27] d'une part, Nafisi-Movaghar et Wilkinson[29] d'autre part, ont remarqué que la durohydroquinone QH_2, principal produit stable de photoréduction de la duroquinone par les solvants, réduisait à son tour la duroquinone en solution suivant le mécanisme :

$$^3Q + QH_2 \longrightarrow 2\ \dot{Q}H \qquad (17)$$

$$2\ \dot{Q}H \longrightarrow {}^1Q_o + QH_2 \qquad (18)$$

Nous avons nous aussi observé (Parag. II-4) que la concentration en radicaux semiquinone $\dot{Q}H$ augmentait en présence de QH_2 lors de la spectroscopie par éclair de la duroquinone. Cette observation nous a amené, dans un premier temps, à éviter ces réactions secondaires importantes en changeant la solution après chaque éclair afin de simplifier l'étude de la photoréduction de la duroquinone par les solvants. Dans un deuxième temps, et c'est l'objet de ce chapitre, nous avons étudié cette photoréduction par spectroscopie par éclair laser (nanoseconde), en ajoutant aux solutions de duroquinone, des concentrations connues de QH_2. Nous avons pu, ainsi, mettre en évidence un effet de solvant sur la réaction du triplet ^3Q avec QH_2 dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau, et déterminer les propriétés physiques (f , ε , ϕ) du triplet ^3Q et du radical $\dot{Q}H$ (Parag. II-6).

Nous avons, par ailleurs, établi par spectroscopie par éclair conventionnelle (microseconde) et en fonction de la température, les paramètres thermodynamiques (E^*, ΔS^* ,A) gouvernant la photoréduction de la duroquino-

ne en présence et absence de durohydroquinone en solution dans un solvant peu polaire, le 3-méthyl pentane (entre 25° C et - 130° C), et dans un solvant polaire, l'éthanol (entre 25° C et -111° C).

Nos résultats pourraient suggérer l'existence d'un exciplexe comme intermédiaire dans la réaction 17.

2) Spectre d'absorption de la durohydroquinone à l'état fondamental :

Le spectre d'absorption de la durohydroquinone à l'état fondamental présente dans le proche ultra-violet une bande d'absorption dont le maximum se situe à 287 nm dans l'éthanol, à 289 nm dans le cyclohexane et à 273 nm dans l'eau.

Il est important de noter que, comme le montrent les figures 27a et 27b, les spectres d'absorption de Q et QH_2 se chevauchent, et que ce chevauchement est très prononcé dans l'eau.

La durohydroquinone non purifiée (produit commercial K et K) contient 5% environ de duroquinone. Lorsqu'on soumet ce produit à la purification par une seule sublimation, on obtient une durohydroquinone contenant environ 1% de duroquinone. Les sublimations successives ont pour effet d'oxyder la durohydroquinone. Les concentrations relatives des solutions mixtes Q + QH_2 sont déterminées par spectroscopie d'absorption, en prenant pour coefficients d'extinction ε de QH_2 :

ε = 2400 M^{-1} cm^{-1} à 287 nm
ε = 645 M^{-1} cm^{-1} à 265 nm

3) Mécanisme de la photoréduction :

3.1) Solvants polaires (éthanol, isopropanol)
et solvants peu polaires (cyclohexane, $C_2 F_3 Cl_3$)

Nous avons effectué la spectroscopie par éclair laser de solutions alcooliques (éthanol, isopropanol) et alcanes (cyclohexane, $C_2F_3 Cl_3$) de durohydroquinone en présence de diverses concentrations de quinone. Les spectres observés dans l'éthanol et le cyclohexane à différents instants après la fin de l'éclair laser sont donnés dans les figures 28a et 28b.

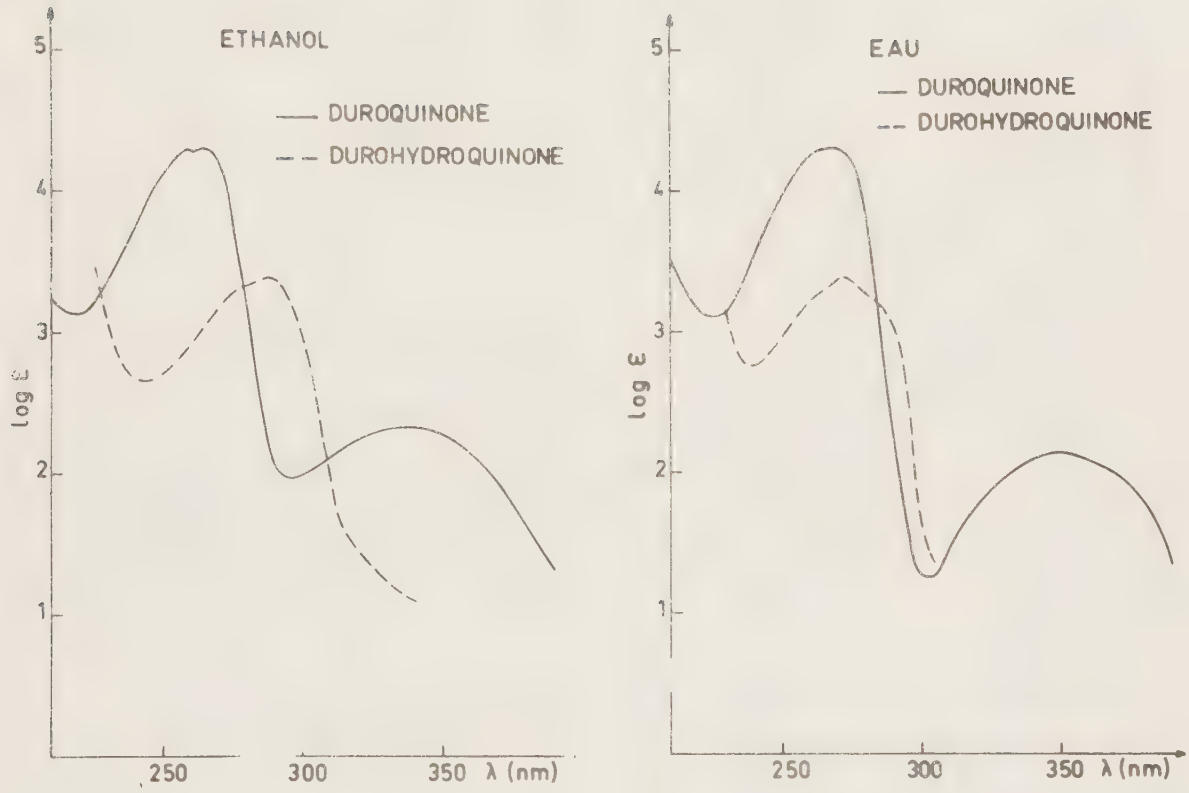


Fig. : 27 : Spectres d'absorption de la duroquinone et de la durohydroquinone à l'état fondamental
a. dans l'éthanol, b. dans l'eau.

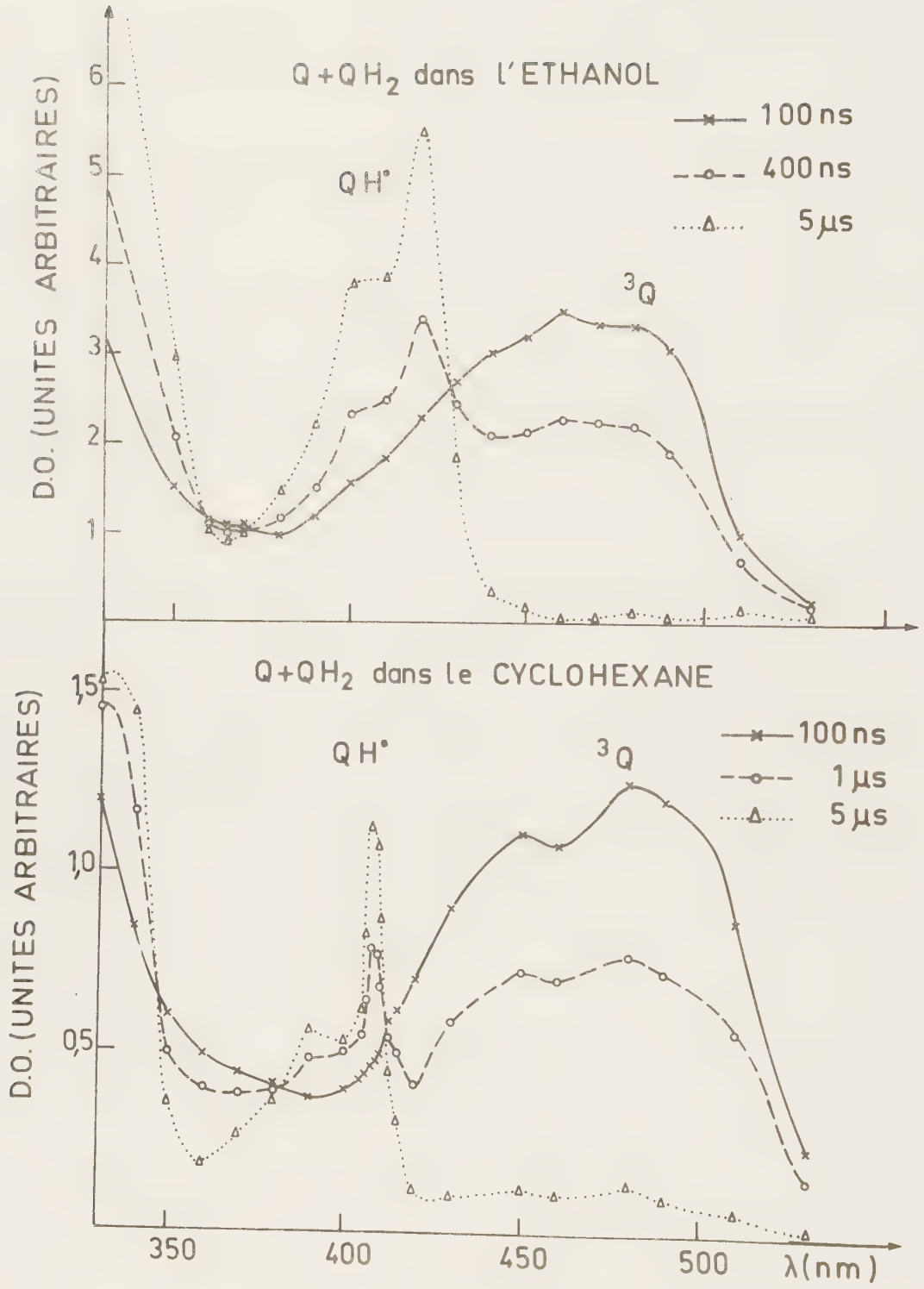


Fig. 28 : Evolution temporelle du spectre d'absorption des espèces transitoires observé par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" d'une solution mixte duroquinone + durohydroquinone

a. dans l'éthanol, b. dans le cyclohexane.

La première espèce transitoire observée 100 ns après l'éclair présente des maximums d'absorption à 460 nm et 480 nm dans l'éthanol, et à 450 nm et 480 nm dans le cyclohexane. C'est le premier triplet ^3Q de la duroquinone (voir parag. II-3). Le triplet décroît par un processus de pseudo-premier ordre alors que se forme aussi par un processus de pseudo-premier ordre une seconde espèce transitoire présentant un pic d'absorption très étroit à λ max = 420 nm dans l'éthanol et λ max = 407,5 nm dans le cyclohexane. Cette dernière espèce est le radical semiquinone $\dot{Q}H$ (Parag. II-4). De tels spectres sont aussi observés dans l'isopropanol (fig. 29a) et le 1,2,2-trifluoro-trichloro-éthane $C_2 F_3 Cl_3$ (fig. 29b).

Les points isobestiques (à 371 nm et 428 nm dans l'éthanol, et à 382 nm et 411,5 nm dans le cyclohexane) montrent clairement que dans la solution photolysée, il n'existe que deux espèces en équilibre cinétique : le triplet ^3Q et le radical $\dot{Q}H$. La constante de vitesse de disparition du triplet ^3Q est égale à la constante de vitesse de formation du radical $\dot{Q}H$. Dans le cas des solutions mixtes $2,8 \times 10^{-4}$ M en durohydroquinone et $1,6 \times 10^{-5}$ M en duroquinone dans l'éthanol (fig. 28a) la constante de vitesse est $k = 1,3 \times 10^6$ s^{-1}. Ce résultat est bien illustré par les oscillogrammes de la fig. 30 où nous voyons la disparition du triplet ^3Q à 490 nm et la formation simultanée du radical $\dot{Q}H$ à 420 nm avec une vitesse identique.

Ces résultats prouvent sans ambiguïté, que dans l'éthanol, l'isopropanol, le cyclohexane et $C_2 F_3 Cl_3$, solvant particulier qui ne réagit pas avec le triplet ^3Q, nous observons la réduction du triplet ^3Q de la duroquinone par la durohydroquinone QH_2 selon la réaction

$$^3Q + QH_2 \longrightarrow 2\ \dot{Q}H$$

Lorsque la durohydroquinone est purifiée par une seule sublimation, la présence de duroquinone est réduite approximativement d'un facteur cinq. Néanmoins, la spectroscopie par éclair laser de la durohydroquinone purifiée ($2,44 \times 10^{-4}$ M en QH_2 et $2,65 \times 10^{-6}$ M en Q dans l'éthanol) montre encore, comme dans les expériences précédentes, la présence du triplet ^3Q et du radical $\dot{Q}H$ à des concentrations environ cinq fois plus petites. Il est important de noter, dans ces deux expériences (QH_2 non purifiée et QH_2 purifiée), que le spectre de l'espèce transitoire observée à 100 ns est identique

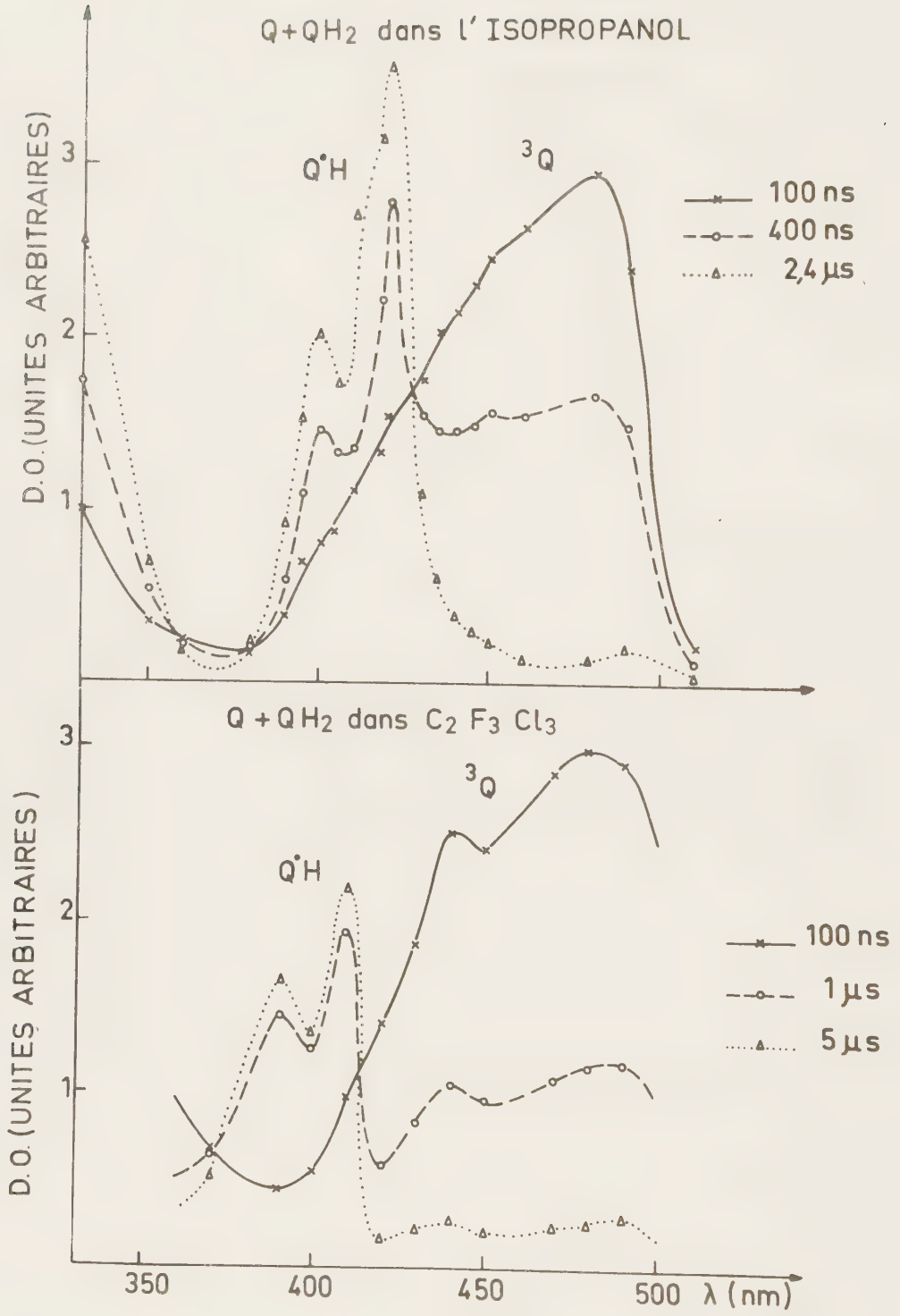


Fig. 29 : Evolution temporelle du spectre d'absorption des espèces transitoires observé par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" d'une solution mixte duroquinone + durohydroquinone

a) dans l'isopropanol,

b) dans $C_2F_3Cl_3$.

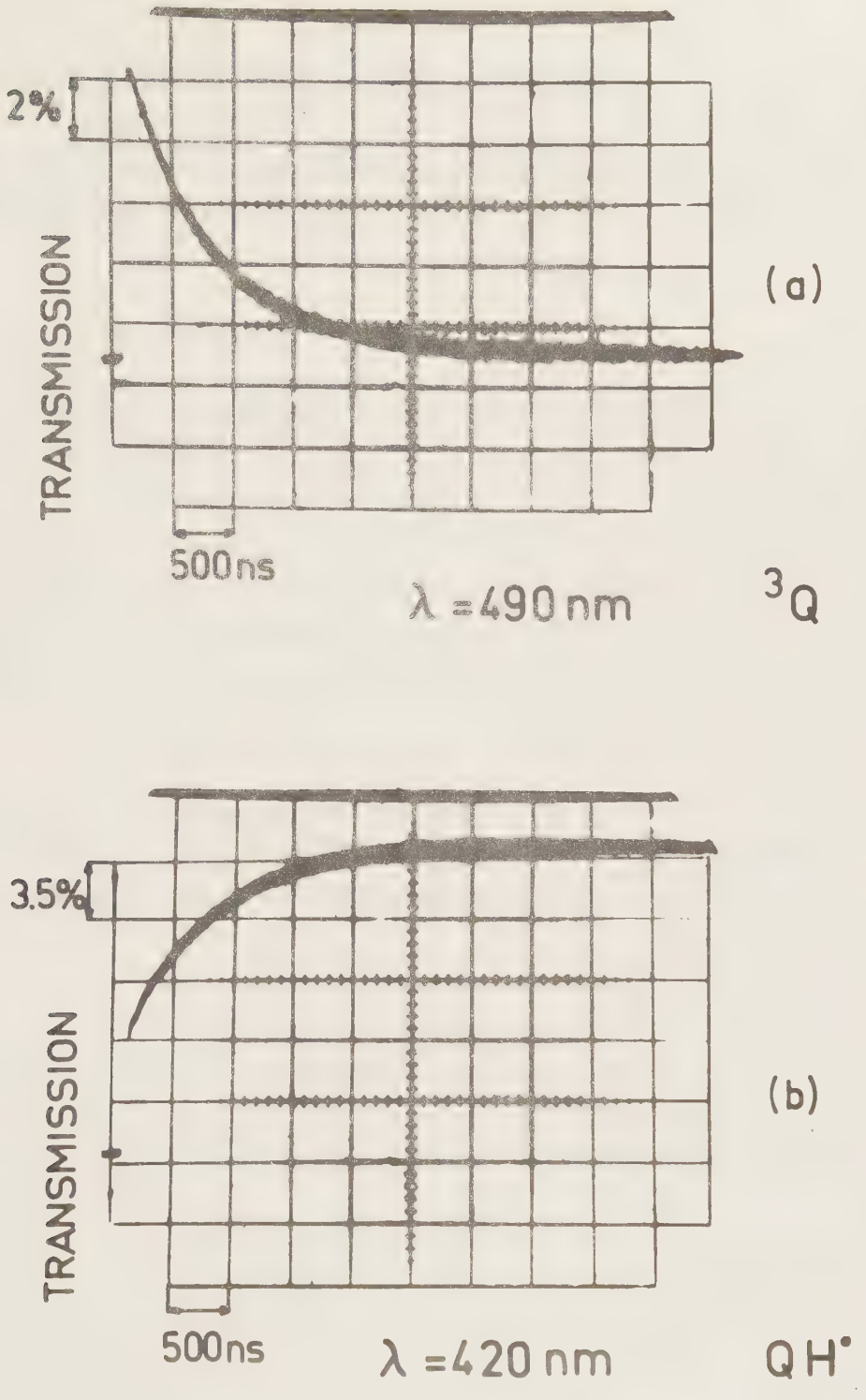


Fig. 30 : Oscillogrammes caractéristiques montrant

a. la disparition de ^{3}Q à 490 nm,

b. la formation simultanée de QH à 420 nm,

lors de la spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" d'une solution mixte duroquinone + durohydroquinone dans l'éthanol (fig. 28 a)

au spectre du triplet ^3Q et que nous n'observons pas la présence de $\dot{Q}H$ immédiatement après la fin de l'éclair laser. Ceci pour souligner le fait que la durohydroquinone n'est pas dissociée par l'excitation à 265 nm. Si la dissociation par la lumière de 265 nm avait lieu selon la réaction (38) [20,45-47] :

$$QH_2^* \longrightarrow \dot{Q}H + H\cdot \qquad (38)$$

nous aurions observé un rapport, densité optique mesurée à t = 100 ns et à 420 nm (λ max du radical $\dot{Q}H$ dans l'éthanol) sur la densité optique à t = 100 ns et à 490 nm (λ où seul absorbe le triplet ^3Q) différent du rapport 0,76 trouvé pour le triplet ^3Q lorsqu'on excite une solution d'éthanol où seule est présente la duroquinone. Or nous avons aussi obtenu pour les solutions mixtes Q + QH_2 un rapport égal à 0,76, ce qui exclut la réaction (38). En d'autres termes, la durohydroquinone QH_2 n'est pas dissociée par l'irradiation de 265 nm.

De plus, des résultats identiques ont été obtenus avec l'excitation à 265 nm (absorbée par Q et QH_2) et 353 nm (absorbée par Q seulement). Ceci exclut la participation de la durohydroquinone excitée QH_2^* dans la réduction du triplet ^3Q.

La concentration de QH_2 utilisée dans l'éthanol nous permet de considérer que le triplet ^3Q disparaît exclusivement par la réaction 17, la constante de vitesse de disparition de ^3Q par les réactions 13 et 14 étant plus de dix fois plus faible et par conséquent négligeable dans nos expériences.

La constante de vitesse bimoléculaire de la réaction 17 entre ^3Q et QH_2, $k = 3,9 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ dans l'éthanol, est en bon accord avec la valeur de $4,1 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ déterminée dans notre étude en fonction de la température (Parag. II-4.2) et avec la valeur de $3,7 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ obtenue par Kemp et Porter[31]. Elle est du même ordre de grandeur que la constante de vitesse de la diffusion (tableau 4).

Dans le cas des solutions mixtes Q + QH_2 dans le cyclohexane, il faut avoir à l'esprit que :

Tableau 4 : Constantes de vitesse (k_r) de photoréduction de ^3Q en solution

Réducteur	Solvant	k_r $M^{-1} s^{-1}$	Référence	k_{diff} (36) $M^{-1} s^{-1}$
Durohydroquinone	Cyclohexane	$6,2 \times 10^9$	ce travail	$6,6 \times 10^9$
	Ethanol	$3,7 \times 10^9$	(31)	$5,5 \times 10^9$
	Ethanol	$3,9 \times 10^9$	ce travail	$5,5 \times 10^9$
	Isopropanol	$2,1 \times 10^9$	(29)	$2,7 \times 10^9$
Cyclohexane	Cyclohexane	$4,7 \times 10^3$	ce travail	$6,6 \times 10^9$
	Cyclohexane	$9,8 \times 10^2$	(28)	$6,6 \times 10^9$
Ethanol	Ethanol	$2,8 \times 10^3$	ce travail	$5,5 \times 10^9$
Isopropanol	Benzène	3×10^4	(28)	$1,0 \times 10^{10}$
	Isopropanol	6×10^3	(29)	$2,7 \times 10^9$

a) la durohydroquinone QH_2 est moins soluble que la duroquinone Q dans le cyclohexane

b) la durohydroquinone est moins soluble dans le cyclohexane que dans l'éthanol.

Par conséquent, lorsque nous dissolvons dans le cyclohexane la durohydroquinone purifiée (contenant 1% environ de duroquinone), le rapport $[Q] / [QH_2]$ est beaucoup plus important. C'est ainsi qu'une solution de QH_2 purifiée dans le cyclohexane est en réalité une solution mixte $6,5 \times 10^{-5}$ M en QH_2 et $2,2 \times 10^{-5}$ M en Q.

Quant à la solution mixte, relative à la figure 28 b et préparée à partir de QH_2 non purifiée, elle contient $4,7 \times 10^{-5}$ M en QH_2 et 6×10^{-5}M en Q. Dans ces conditions, le triplet ^3Q ne disparait pas uniquement par la réaction (17) de ^3Q avec QH_2, mais aussi par les réactions 13 et 14.

La constante de vitesse bimoléculaire de la réaction (17) entre ^3Q et QH_2 est $k = 6,2 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1} dans le cyclohexane.

3.2) Solvant très polaire : l'eau

La figure 31 montre les spectres obtenus à différents instants après la fin de l'éclair lorsqu'on soumet une solution mixte Q + QH_2 dans l'eau à la spectroscopie par éclair laser. La première espèce transitoire observée immédiatement après l'éclair laser est le triplet ^3Q de la duroquinone (parag.II-3). La deuxième espèce observée après la disparition du triplet ^3Q, à 9 µs, présente deux maximums d'absorption à 415 et 440 nm. C'est le radical anion semiquinone $Q^{\cdot -}$ [17] . Les constantes de vitesse de disparition du triplet ^3Q et de formation du radical $Q^{\cdot -}$ sont du pseudo-premier ordre. Dans les conditions de nos expériences, ces constantes de vitesse sont égales, $k = 5,5 \times 10^5$ s^{-1}.

Nous observons des points isobestiques à 428 nm et 447 nm.

Ces résultats, qui diffèrent des résultats obtenus dans les solvants polaires et peu polaires, peuvent s'interpréter comme étant dus à la réaction de transfert de charge :

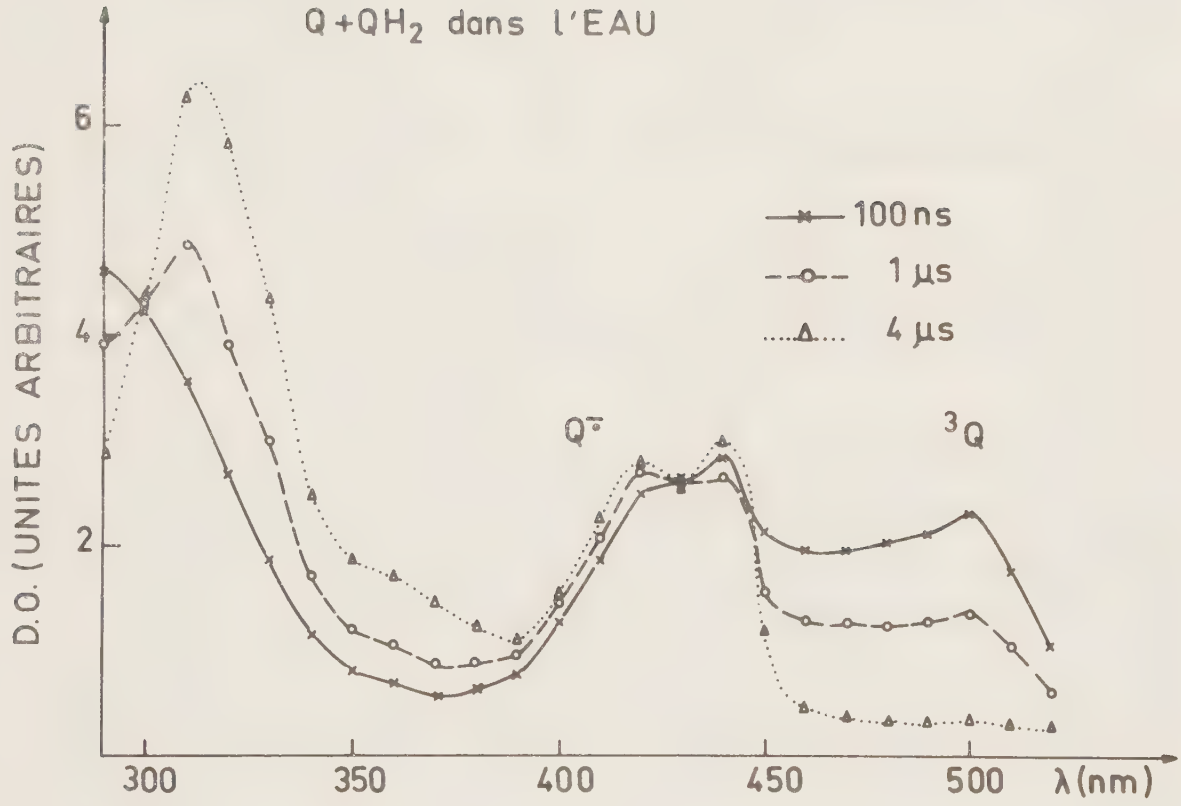


Fig. 31 : Evolution temporelle du spectre d'absorption des espèces transitoires observé par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" d'une solution mixte duroquinone + durohydroquinone dans l'eau.

$$^3Q + QH_2 \longrightarrow Q^{\cdot-} + QH_2^{\cdot+}$$

le spectre du radical-cation $QH_2^{\cdot+}$ étant, en effet, identique au spectre du radical-anion $Q^{\cdot-}$(58).

Mais, bien que nous n'ayons pas décelé la présence du radical neutre $\dot{Q}H$, ces résultats peuvent aussi s'interpréter comme étant dus à la réaction (17) d'arrachement d'atome d'hydrogène par le triplet ^3Q

$$^3Q + QH_2 \longrightarrow 2\ \dot{Q}H \qquad (17)$$

suivie instantanément dans l'eau de la réaction de dissociation du radical $\dot{Q}H$,

$$2\ \dot{Q}H \longrightarrow 2\ Q^{\cdot-} + 2\ H^+$$

le pK de cette réaction, qui est en réalité un équilibre, étant égal à 5,0(33).

Il convient de remarquer ici qu'il était très délicat de déterminer les concentrations des solutions mixtes Q + QH_2 dans l'eau. En effet, la duroquinone Q et la durohydroquinone QH_2 sont très peu solubles dans l'eau (les solubilités que nous avons mesurées à 25° C sont 5 x 10^{-5} M pour QH_2 et 10^{-4} M pour Q), et leurs spectres d'absorption se superposent très largement (fig. 27b). Par conséquent, nous n'avons pas pu déterminer la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire (17) entre ^3Q et QH_2 dans l'eau. Nous pensons néanmoins que, comme pour les solvants polaires et peu polaires, la réaction est contrôlée par la diffusion.

3.3) Discussion :

Les constantes de vitesse de la réaction (17) de ^3Q avec QH_2 sont d'une part 10^6 fois plus grandes que les constantes de vitesse de la photoréduction (réaction 14) de ^3Q par les solvants (tableau 4) et d'autre part 10^3 à 10^4 fois plus grandes que les constantes de vitesse des réactions d'arrachement d'atome d'hydrogène des alcanes ou des alcools par les composés carbonylés (tableau 5). Ce résultat est surprenant pour une cétone dont la nature de l'état triplet le plus bas serait $^3(\pi, \pi^*)$(31). Cependant, la réactivité de ^3Q vis à vis des solvants est plus faible que la réactivité des triplets $^3(n, \pi^*)$ de cétones comme l'acétone, l'acétophénone et la benzophénone.

Tableau 5 : Constantes de vitesse (k) de photoréduction de différents composés carbonylés en solution.

composé carbonylé	Nature de l'état triplet le plus bas	réducteur	Solvant	k $M^{-1}s^{-1}$	Référence
Duroquinone	π, π^*	Durohydroquinone	cyclohexane	$6,2 \times 10^9$	ce travail
		Cyclohexane	cyclohexane	$4,1 \times 10^3$	ce travail
		Ethanol	éthanol	$3,6 \times 10^3$	ce travail
		Isopropanol	isopropanol	$6,0 \times 10^3$	(29)
Acétone	n, π^*	Cyclohexane	acétonitrile	$3,4 \times 10^5$	(62)
		Ethanol	acétonitrile	$5,4 \times 10^5$	(62)
		Isopropanol	acétonitrile	$9,7 \times 10^5$	(62)
Acétophénone	n, π^*	Cyclohexane	cyclohexane	$4,8 \times 10^5$	(63)
		Isopropanol	isopropanol	$6,7 \times 10^5$	(64)
Benzophénone	n, π^*	Benzhydrol	benzène	$9,0 \times 10^6$	(65)
		Cyclohexane	cyclohexane	$3,6 \times 10^5$	(63)
		Isopropanol	isopropanol	$1,05 \times 10^6$	(64)

Bien que nos résultats n'indiquent pas l'existence d'un complexe entre la duroquinone excitée et la durohydroquinone, il est plausible d'en envisager la formation.

Des complexes moléculaires se forment généralement à l'état cristallin à partir d'une quinone et de l'hydroquinone correspondante, mais aussi avec d'autres hydroquinones[59]. Ainsi, Michaëlis et Granick[59] ont préparé une quinhydrone cristalline à partir de la duroquinone et de la durohydroquinone dont la vitesse de dissociation en solution est extrêmement grande. Des études de spectroscopie infra-rouge ont montré que ces complexes, où les forces de liaison entre la quinone et l'hydroquinone sont dues principalement à l'interaction $\pi\,\pi$ [59,61], sont des complexes de transfert de charge[60].

Nous avons essayé, mais sans succès, de détecter par spectroscopie d'absorption à l'état fondamental la présence du complexe duroquinhydrone dans les solutions mixtes $Q + QH_2$ dans l'éthanol et le cyclohexane. Les spectres obtenus correspondent exactement à la superposition des spectres de chacun des deux composés. Cependant un complexe de type quinhydrone pourrait exister à l'état excité.

En effet, à l'état excité, les changements de la distribution des charges et de la géométrie de la molécule peuvent favoriser la formation en solution d'un complexe entre ^3Q et QH_2. Cet exciplexe triplet $^3(Q,QH_2)$ serait le précurseur des radicaux semiquinone observés, le radical neutre $\dot{Q}H$ dans les solvants polaires et peu polaires, et le radical-anion $Q^{\cdot-}$ dans l'eau.

Par conséquent, la réaction (17) pourrait être remplacée :

a) dans les solvants polaires ou peu polaires par la réaction de transfert d'hydrogène :

$$^3Q + QH_2 \longrightarrow {}^3(Q,QH_2)$$
$$^3(Q,QH_2) \longrightarrow 2\,\dot{Q}H$$

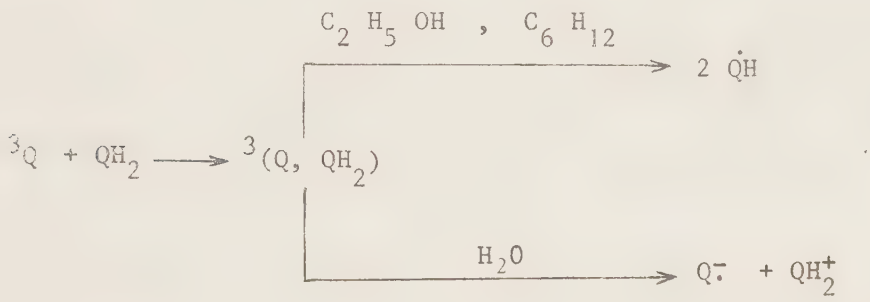
b) et dans l'eau, par la réaction de transfert d'électron :

$$^3Q + QH_2 \longrightarrow {}^3(Q,QH_2)$$
$$^3(Q,\,QH_2) \longrightarrow Q^{\cdot-} + QH_2^{+\cdot}$$

Notons que dans l'eau, nous pourrions aussi être en présence de l'exciplexe $^3(Q^{-\cdot}, H_2O^+)$.

Ces mécanismes différents comporteraient la même étape primaire, à savoir la formation de l'exciplexe triplet $^3(Q \quad , QH_2)$.

La polarité du solvant détermine l'étape suivante du mécanisme, transfert d'hydrogène ou transfert d'électron :



4) Effet de la température. Paramètres thermodynamiques

Nous avons étudié par spectroscopie par éclair conventionnelle microseconde, l'effet de la température sur la réaction de photoréduction de ^3Q par QH_2 dans un solvant peu polaire, le 3-méthyl pentane (3-MP), et dans un solvant polaire, l'éthanol.

Le 3-MP, en raison de son point de fusion situé à -193° C, permet de faire cette étude dans un plus large domaine de températures que le cyclohexane dont le point de fusion est à + 6,5° C.

Les principales réactions de désactivation de l'état triplet ^3Q et de formation du radical semiquinone $\dot{Q}H$, lorsque les solutions de duroquinone Q, en absence de durohydroquinone QH_2, sont irradiées par un seul éclair, sont les suivantes :

$$^1Q_o + h\nu \longrightarrow {}^3Q \qquad (12)$$

$$^3Q \xrightarrow{k_2} {}^1Q_o \qquad (13)$$

$$^3Q + {}^3Q \xrightarrow{k_{TT}} \text{produits} \qquad (42)$$

$$^3Q + SH_2 \xrightarrow{k_3} \dot{Q}H + \dot{S}H \qquad (14)$$

$$2\,\dot{Q}H \xrightarrow{k_4} QH_2 + {}^1Q_o \qquad (16)$$

où ^1Q_o est la duroquinone à l'état fondamental et SH_2 le solvant.

La durohydroquinone QH_2 n'est pas présente pendant la désactivation de ^3Q car $k_2 \gg k_4$.

En présence de QH_2, ajoutée dans la solution ou accumulée par des éclairs successifs, il faut tenir compte de la réaction (17) :

$$^3Q + QH_2 \xrightarrow{k_5} 2\,\dot{Q}H \qquad (17)$$

La cinétique de disparition du triplet ^3Q en absence de QH_2, est représentée par la relation suivante :

$$k'_{obs} = k_2 + 2k_{TT}\,[^3Q] + k_3\,[SH_2]$$

Pour élucider la nature du processus d'extinction du triplet ^3Q par QH_2, nous avons favorisé la réaction (17) en ajoutant une concentration connue de QH_2 dans les solutions d'éthanol et de 3-MP de duroquinone. Dans ces conditions, la constante de vitesse observée devient :

$$k''_{obs} = k_2 + 2k_{TT}\,[^3Q] + k_3\,[SH_2] + k_5\,[QH_2]$$

ou encore

$$k''_{obs} = k'_{obs} + k_5\,[QH_2]$$

Par conséquent, la constante de vitesse k_5 de la photoréduction de ^3Q par QH_2 peut être simplement déterminée à partir des résultats expérimentaux par la relation (43) :

$$k_5 = \frac{k''_{obs} - k'_{obs}}{[QH_2]} \qquad (43)$$

k''_{obs} et k'_{obs} étant respectivement les constantes de vitesse observées de disparition du triplet ^3Q en présence et en absence de QH_2.

Nous avons étudié la variation de k''_{obs}, k'_{obs} et k_5 en fonction de la température, dans un solvant peu polaire (3-MP) et dans un solvant polaire (éthanol) afin de déterminer les énergies d'activation (E^*), les entropies (ΔS^*) d'activation et les facteurs pré-exponentiels (A) correspondants.

4.1) Solvant peu polaire : le 3-méthyl pentane (3-MP)

Les expériences ont été conduites entre 25° C et -130° C dans le 3-MP, en absence (2×10^{-4} M en duroquinone) ou en présence de QH_2 (2×10^{-4} M en Q et 2×10^{-5} M en QH_2). Les constantes de vitesse du pseudo-premier ordre k'_{obs} et k''_{obs} de disparition du triplet ^3Q, ainsi que la constante de vitesse du second ordre k_4 de disparition du radical $\dot{Q}H$, obéissent à la loi d'Arrhénius :

$$k = A \; e^{-E^*/RT}$$

où E^* est l'énergie d'activation de disparition des espèces transitoires (^3Q et $\dot{Q}H$) et A le facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel. Ce facteur A est lié à l'entropie d'activation ΔS^* de la réaction par l'expression classique :

$$A = \frac{k_B \; T}{h} \; \chi \; e^{\Delta S^*/R}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et χ un facteur de transmission que l'on suppose égal à un (hypothèse admise le plus couramment).

La figure 32, où nous avons porté $\log k_{obs}$ en fonction de T^{-1}, résume les résultats. Elle montre que, compte tenu des erreurs expérimentales, la pente de la droite est indépendante de la présence de durohydroquinone QH_2. Ce résultat implique que k''_{obs}, k'_{obs}, k_5 et k_4 ont la même énergie d'activation que nous déterminons à partir de la figure 32 et que nous trouvons égale à 1,68 Kcal. M^{-1}.

Les valeurs de k_5 de la réaction 17 entre ^3Q et QH_2 sont obtenues à chaque température à partir de la relation (43). En portant sur la figure 32, $\log k_5$ en fonction de T^{-1}, nous obtenons une nouvelle droite (en pointillé sur la figure 32) conduisant à la même valeur pour l'énergie d'activation de la réaction (17).

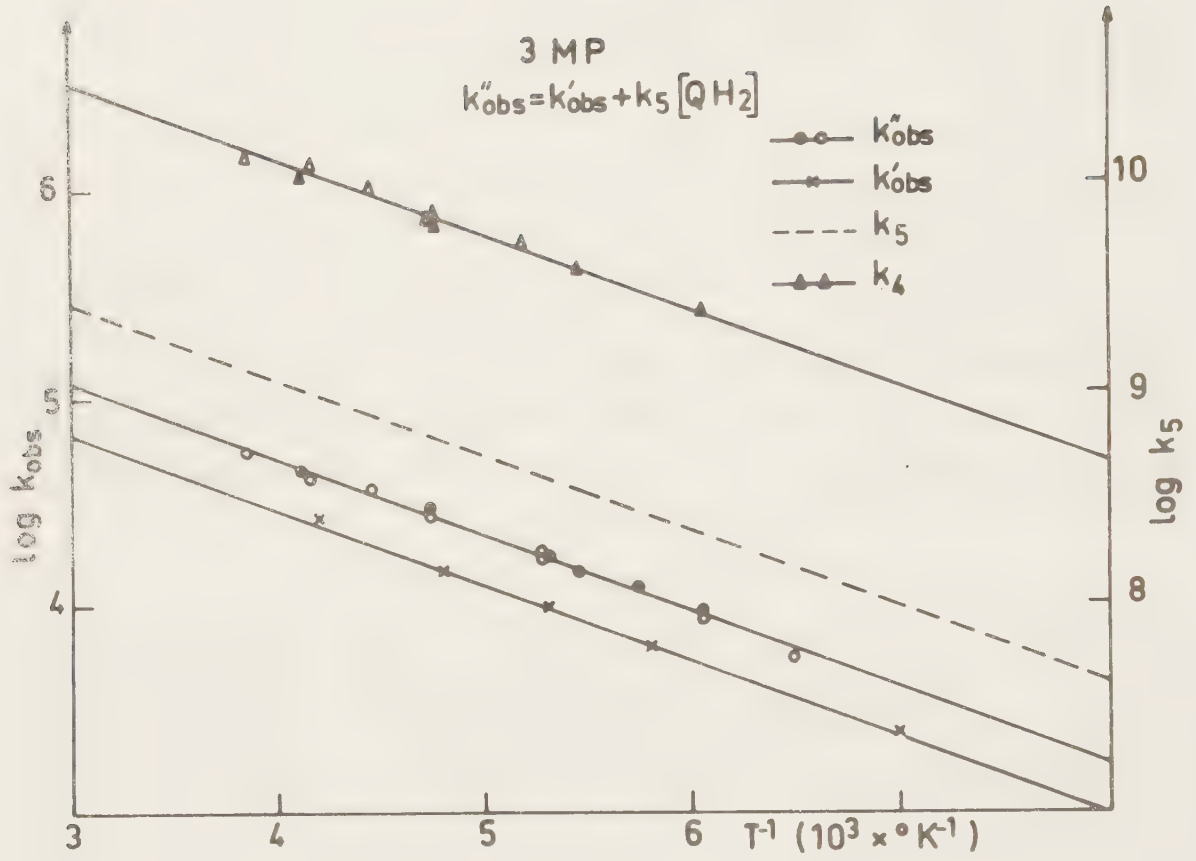


Fig. 32 : Variation en fonction de la température

a. des constantes de vitesse observées (k_{obs}) de disparition du premier triplet de la duroquinone ^3Q en absence (k'_{obs}) et en présence (k''_{obs}) de durohydroquinone QH_2, et mesurées à 480 nm dans le 3-méthyl pentane (3MP)

b. de la constante de vitesse de la réaction de photoréduction de ^3Q par QH_2 (k_5) déduite de la relation

$$k''_{obs} = k'_{obs} + k_5 (QH_2)$$

c. de la constante de vitesse de disparition du radical semiquinone $\dot{Q}H$ (k_4) mesurée à 405 nm.

x , Δ , o : irradiation de la bande d'absorption π-π^* de la duroquinone

▲ , ● : irradiation de la bande n - π^*.

Par ailleurs, la figure 32 montre que ces résultats ne sont pas modifiés lorsqu'on irradie la duroquinone dans les bandes $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ à la fois, ou dans la bande $n-\pi^*$ uniquement.

Les équations des droites parallèles entre elles de la figure 32, entre + 13,5° C et -130,5° C, sont données dans le tableau 6. Les paramètres thermodynamiques sont résumés dans le tableau 7.

4.2) Solvant polaire : l'éthanol.

En refroidissant les solutions de duroquinone dans l'éthanol, les constantes de vitesse du premier ordre k''_{obs} et k'_{obs} décroissent jusqu'à atteindre une même valeur limite $k_o = 1,8 \times 10^4\ s^{-1}$ à -90° C ou au dessous de cette température. Les expériences conduites entre + 25° C et -111° C nous ont donc amené à modifier la loi classique d'Arrhenius selon la relation suivante :

$$k = k_o + A\, e^{-E^*/RT}$$

Cette relation a déjà été proposée par différents auteurs[29,66], en particulier par Wilkinson et coll.[29] pour rendre compte des résultats de leur étude, en fonction de la température, de la duroquinone en solution dans le PMMA (polyméthyl méthacrylate). Notons que la mauvaise résolution temporelle de leur appareil de spectroscopie par éclair conventionnelle ne leur avait pas permis d'entreprendre avec succès cette étude dans les solutions alcooliques.

Les expériences sont résumées sur la figure 33 où nous avons porté $\log (k_{obs} - k_o)$ en fonction de T^{-1}. Nous obtenons, comme dans le 3-MP, des droites parallèles entre elles. Ce qui implique que k''_{obs}, k'_{obs} et k_{-5} ont la même énergie d'activation :

$$E^* = 4,2 \text{ Kcal.M}^{-1}$$

La valeur de k_5 déterminée à 21° C

$$k_5 = 4,1 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$$

est en bon accord avec les résultats de Kemp et Porter[31] obtenus par spectroscopie par éclair laser de solutions alcooliques mixtes duroquinone + durohydroquinone à température ambiante.

Tableau 6 : Variations des constantes de vitesse k'_{obs}, k''_{obs} et k_5 en fonction de la température.

	Ethanol	3-Méthyl pentane
k'_{obs} s^{-1}	$1,8 \times 10^4 + 9,2 \times 10^7 e^{-4200/RT}$	$8,3 \times 10^5 e^{-1680/RT}$
k''_{obs} s^{-1}	$1,8 \times 10^4 + 4,2 \times 10^8 e^{-4200/RT}$	$1,5 \times 10^6 e^{-1680/RT}$
k_5 $M^{-1} s^{-1}$	$5,7 \times 10^{12} e^{-4200/RT}$	$3,5 \times 10^{10} e^{-1680/RT}$

Tableau 7 : Paramètres thermodynamiques de la photoréduction du triplet de la duroquinone par la durohydroquinone

Solvant	A	$\Delta S^{\neq}_{25,2°C}$ cal. $°K^{-1}.M^{-1}$	$E^{\neq}$ Kcal. M^{-1}	$E^{\neq}_{diff}$ Kcal. M^{-1}
Ethanol	$5,7 \times 10^{12}$	- 0, 15	4, 20	3, 44
3-Méthyl pentane	$3,5 \times 10^{10}$	- 10, 30	1, 68	1, 61

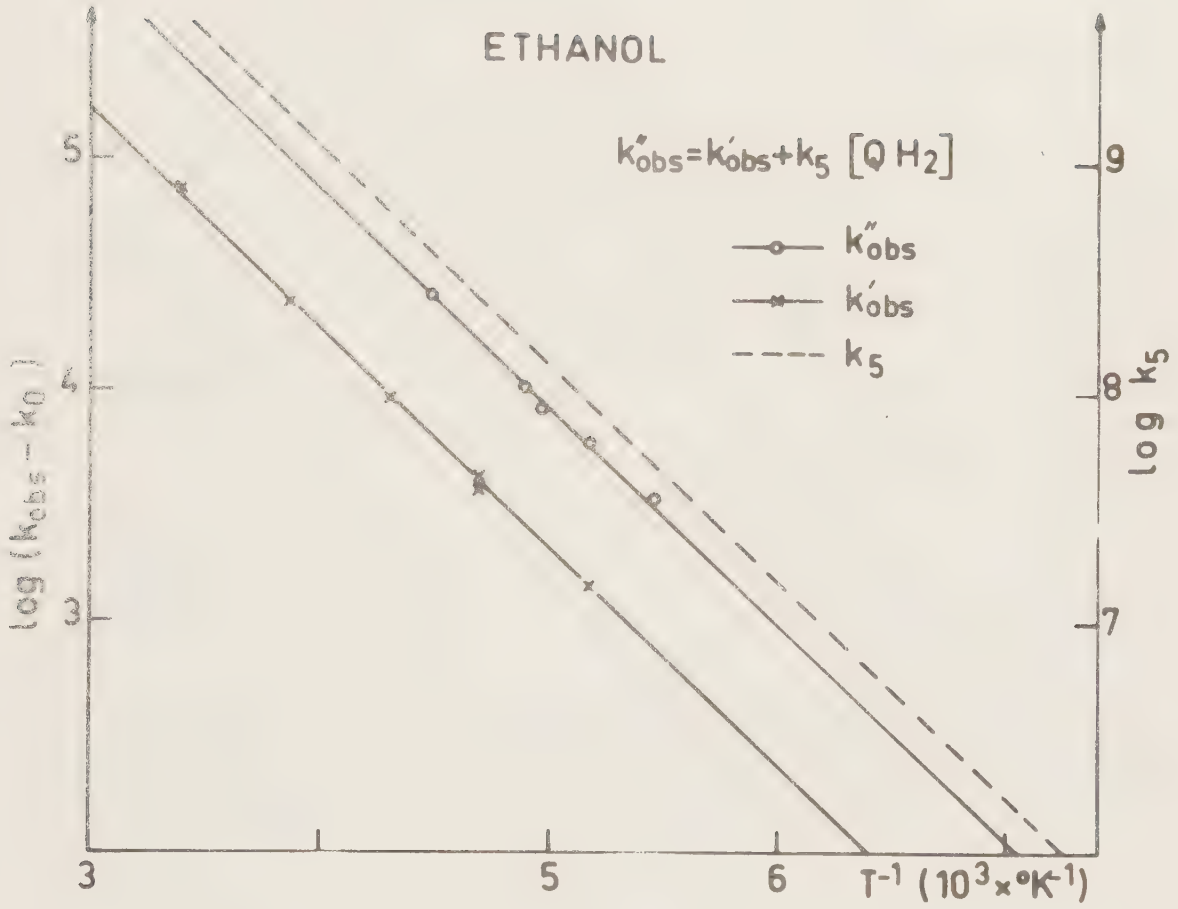


Fig. 33 : Variation en fonction de la température

a. des constantes de vitesse observées (k_{obs}) de disparition du premier triplet de la duroquinone ^3Q en absence (k'_{obs}) et en présence (k''_{obs}) de durohydroquinone QH_2, et mesurées à 490 nm dans l'éthanol.

b. de la constante de vitesse de la photoréduction de ^3Q par QH_2 (k_5) déduite de la relation $k''_{obs} = k'_{obs} + k_5\,(QH_2)$

k_o est la valeur limite de k'_{obs} et k''_{obs} atteinte à -90°C.

Les équations des droites parallèles entre elles de la figure 33, entre 25° C et -90° C, sont données dans le tableau 6. Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau 7.

4.3) Discussion :

Les énergies d'activation de disparition du triplet ^3Q par les réactions (13), (42) et (14), de formation du radical $\dot{Q}H$ par la réaction (17) et de disparition de ce radical par la réaction (16) ont été déterminées et trouvées égales à l'énergie d'activation de la diffusion dans les deux solvants examinés (tableau 7). La comparaison entre les constantes de vitesse de la réaction (17) de ^3Q avec QH_2 et les constantes de vitesse de la diffusion (tableau 4) montre que la photoréduction de ^3Q par QH_2 est contrôlée par la diffusion.

Il n'y a pas d'effet de la longueur d'onde d'excitation lorsqu'on irradie les bandes d'absorption $\pi-\pi^*$ ou $n-\pi^*$ de la duroquinone.

Cette observation, contrairement au travail de Bridge[68], est en accord avec notre résultat concernant l'indépendance du rendement quantique de photoréduction avec la longueur d'onde d'excitation (Parag. II-6).

Le facteur pré-exponentiel A de la réaction bimoléculaire (17) est $3,5 \times 10^{10}$ dans le 3MP et $5,7 \times 10^{12}$ dans l'éthanol. Ces valeurs, en particulier la dernière, sont élevées pour une réaction bimoléculaire en phase liquide.

En effet, A varie entre 10^6 et 10^{11} pour une réaction bimoléculaire et entre 10^{11} et 10^{15} pour une réaction monomoléculaire en phase gazeuse[69].

CHAPITRE IV

PHOTOREDUCTION DE LA DUROQUINONE PAR LES AMINES TERTIAIRES

1) Introduction

On sait depuis longtemps[70,71] que la p-benzoquinone et ses dérivés halogénés, en particulier le chloranil, sont oxydés par les amines après excitation.

Le seul travail, à notre connaissance, concernant la photoréduction de la duroquinone par une amine - la triéthylamine - a paru en 1974[72]. Dans cette étude par polarisation dynamique électronique induite chimiquement (C I D E P) et par spectroscopie par éclair laser, Atkins et coll.[72] pensent que la triéthylamine (TEA) transfère un électron au triplet ^3Q de la duroquinone pour former un exciplexe qui se dissocie ultérieurement en une paire de radicaux ions :

$$^3Q + AH_{TEA} \longrightarrow \left[Q^{-\delta} , AH_{TEA}^{+\delta} \right] \longrightarrow Q^{\cdot -} + AH_{TEA}^{+}$$

Ils observent uniquement la présence du radical anion $Q^{\cdot -}$ mais pas celle du radical cation AH_{TEA}^{+}, ni celle d'aucun radical neutre.

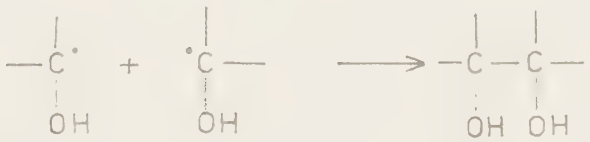
Par contre, la photoréduction d'autres composés carbonylés (benzophénone, fluorénone...) par les amines a fait l'objet de nombreux travaux dont nous rappellerons les principaux résultats.

2) Résultats des travaux antérieurs :

La photoréduction des cétones aromatiques par les amines en solution

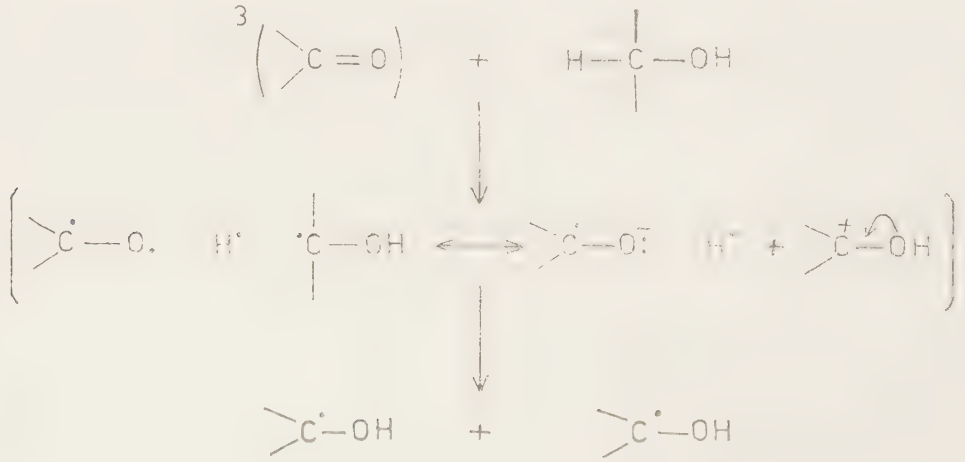
obéit au schéma cinétique suivant : la cétone portée à l'état excité arrache un hydrogène en α de l'amine pour donner le radical cétyle et le radical amine :

Les radicaux cétyles se recombinent entre eux pour former le plus souvent le pinacol :

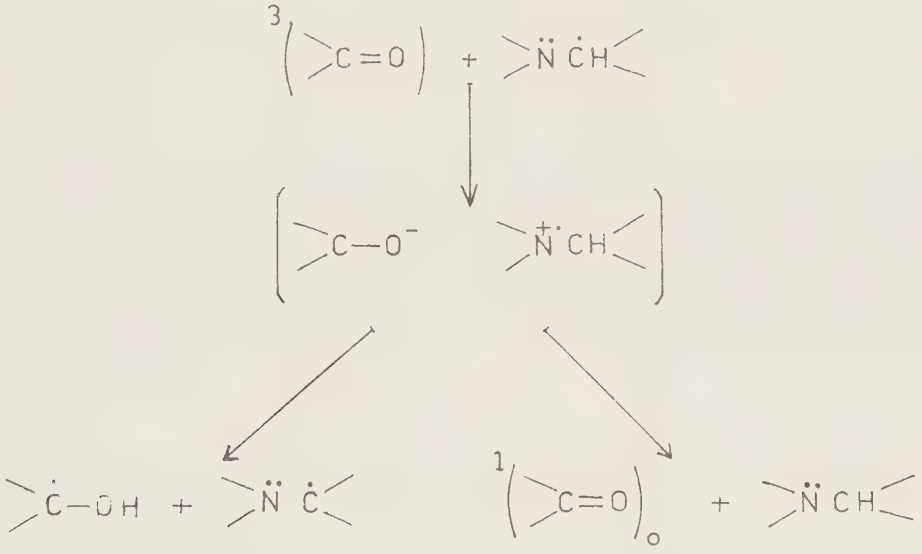


Du point de vue de la réaction globale, il n'existe pas de différences avec la photoréduction des cétones par les alcools. Mais l'étude par photolyse stationnaire de la réactivité des amines, beaucoup plus grande que celle des alcools, et du rendement quantique de formation de pinacol, plus faible en présence d'amines qu'en présence d'alcools, a amené Cohen & coll[73] à proposer un mécanisme différent pour la photoréduction par les amines.

Dans le cas des alcools, on sait que[74,75] le triplet de la cétone $^3(\rangle C=O)$ arrache directement un atome d'hydrogène du carbone en α du groupement hydroxyle, de préférence à l'hydrogène de ce groupement ou à un autre hydrogène plus lointain. Cet arrachement est facilité par le caractère donneur d'électron de l'oxygène du carbonyle qui, selon Cohen[73] pourrait conduire à un état de transition relativement stable.



Dans le cas des amines, le mécanisme en deux étapes de Cohen[73] fait appel à un complexe de transfert de charge dont la formation serait d'autant plus rapide que le potentiel d'ionisation de l'amine est faible. L'étape suivante conduit soit à la destruction des charges et donc à la désactivation du triplet de la cétone par l'amine, soit au transfert d'un atome d'hydrogène en α et la formation de radicaux selon le schéma suivant :

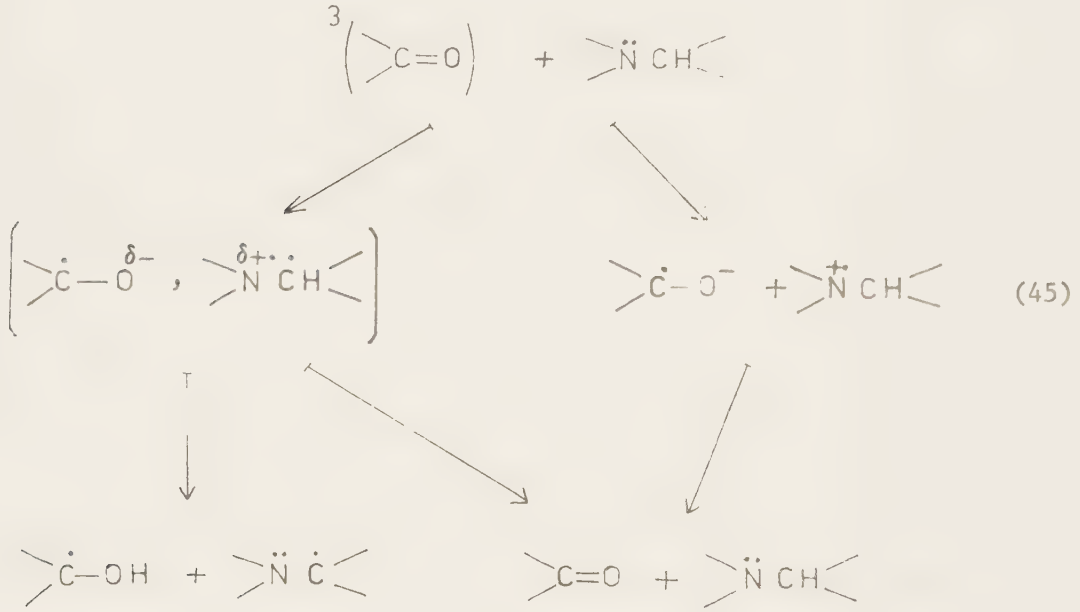


(44)

Lorsque l'amine ne possède pas d'hydrogène en α , elle joue alors uniquement le rôle d'extincteur du triplet du composé carbonylé. L'effet de la structure de l'amine sur la photoréduction a été examiné récemment par Cohen et Parsons[76]. Ces auteurs ont montré dans une étude de la photoréduction de la fluorénone par une série de diméthylanilines substituées, m ou p-X $C_6H_4N(CH_3)_2$, que la présence d'un groupement fortement donneur d'électrons peut conduire à la suppression de la photoréduction et à une désactivation du triplet de la fluorénone due probablement à une stabilité plus grande du complexe de transfert de charge.

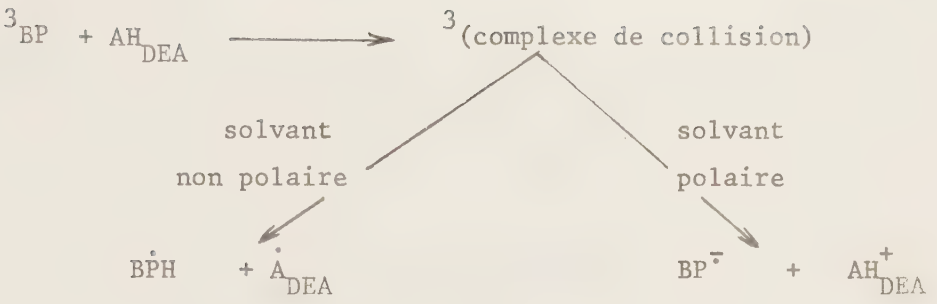
Le mécanisme de Cohen que nous venons de décrire et qui implique un complexe de transfert de charge est actuellement le plus couramment admis.

Davidson et coll[77-79] ont suggéré par des études par spectroscopie par éclair conventionnelle de la photoréduction de la benzophénone[77] et de la fluorénone[79] par les amines que l'état intermédiaire est un exciplexe triplet dont la formation est favorisée en milieu non polaire[77]. L'exciplexe peut conduire, comme dans le mécanisme de Cohen (44), soit aux radicaux neutres, soit à la désactivation du triplet du composé carbonylé. En milieu polaire (acétonitrile) par contre, le transfert d'électron est total et des radicaux-ions sont formés (réaction 45).



(45)

Dans une étude plus récente par spectroscopie par éclair laser de la photoréduction de la benzophénone (BP) par la diéthylaniline (AH_{DEA}) dans un solvant peu polaire (benzène) et dans un solvant très polaire (l'acétonitrile), Arimitsu et Masuhara[80] ont expliqué leurs résultats par une compétition entre le mécanisme de transfert d'électron et le mécanisme de transfert d'hydrogène selon la polarité du solvant. L'intermédiaire serait un complexe de collision à l'état triplet.



Aucun mécanisme général n'est encore applicable à tous les différents cas de photoréduction étudiés. En particulier la nature de l'état intermédiaire - complexe de transfert de charge, exciplexe triplet, complexe de collision - n'est pas bien définie. Même son existence n'est pas toujours prouvée par une observation spectroscopique. Il est parfois admis[81] par analogie avec les exciplexes singulets que des constantes de vitesse élevées, voisines de la diffusion, traduisent la présence de ces complexes.

Il ressort de ces principaux travaux que trois paramètres au moins, le potentiel d'ionisation de l'amine, la structure de l'amine et la polarité du solvant, interviennent dans le mécanisme de la photoréduction des composés carbonylés par les amines. La photoréduction se ferait par transfert d'hydrogène dans les solvants non polaires et par transfert d'électron dans les solvants polaires.

3) Choix du couple oxydo-réducteur

Nous avons examiné les effets de ces paramètres sur le mécanisme de la photoréduction en choisissant comme couple oxydo-réducteur, le couple duroquinone + amine, pour trois raisons principales :

a. Les spectres des trois espèces transitoires observables par spectroscopie par éclair de la duroquinone (le triplet de la duroquinone ^3Q, le radical neutre durosemiquinone $\dot{Q}H$ et le radical - anion durosemiquinone $Q^{\cdot-}$) sont bien établis (chapitre II). Ils interfèrent peu entre eux contrairement à ceux de la benzophénone[82].

b. L'énergie du triplet de la duroquinone (E_T = 55 Kcal.M^{-1}[83]) étant bien plus faible que celles des amines étudiées ($65 < E_T < 80$ Kcal.M^{-1}) le transfert d'énergie triplet-triplet ne peut avoir lieu.

c. Nous avons vérifié qu'il n'existait pas de complexe de transfert de charge à l'état fondamental entre la duroquinone et les amines étudiées, dans le cyclohexane et l'acétonitrile.

Par ailleurs, le changement des solutions après chaque éclair permet d'éviter les réactions de désactivation des espèces transitoires par les produits stables de la photolyse (durohydroquinone, diduroquinone et produits d'addition avec les amines).

Les amines primaires et secondaires pouvant donner lieu à des réactions de transfert d'hydrogène de l'azote nous avons effectué la spectroscopie par éclair laser de la duroquinone en présence de diverses amines tertiaires (triéthylamine TEA, diéthylaniline DEA, triphénylamine TPA, et tétraméthyl p-phénylène diamine TMPD) dans un solvant très polaire, l'acétonitrile ($\varepsilon = 37,5$) et dans les solvants peu polaires, le cyclohexane ($\varepsilon = 2,0$) et le benzène ($\varepsilon = 2,3$) afin de déterminer dans quelles conditions (potentiel d'ionisation et structure de l'amine, polarité du solvant) la photoréduction de ^3Q s'effectue soit par transfert d'électron soit par transfert d'hydrogène.

4) Conditions expérimentales

Afin de simplifier notre étude, nous avons choisi les amines tertiaires (TEA, DEA, TPA, TMPD) et la longueur d'onde d'excitation (265 ou 353 nm) de manière à ce que la duroquinone soit excitée par l'éclair du laser à néodyme. Les spectres d'absorption du singulet fondamental des amines utilisées sont donnéssur la figure 34 où nous avons également porté celui de la duroquinone en solution dans le cyclohexane. Cette figure montre que seule la TEA n'absorbe pas à 265 nm. Par conséquent les solutions mixtes Q + TEA ont été irradiées à 265 nm alors que les solutions mixtes Q + DEA et Q + TPA ont été irradiées à 353 nm. Le couple Q + TMPD a été aussi irradié à 353 nm. La TMPD a un coefficient d'extinction $\varepsilon \simeq 900$ M^{-1} cm^{-1} à cette longueur d'onde d'excitation, mais le triplet de la TMPD a des maximums d'absorption qui se situent principalement vers 300 et 600 nm, domaine d'absorption différent des espèces transitoires issues de la duroquinone. Nous avons donc pu entreprendre l'étude du couple Q + TMPD.

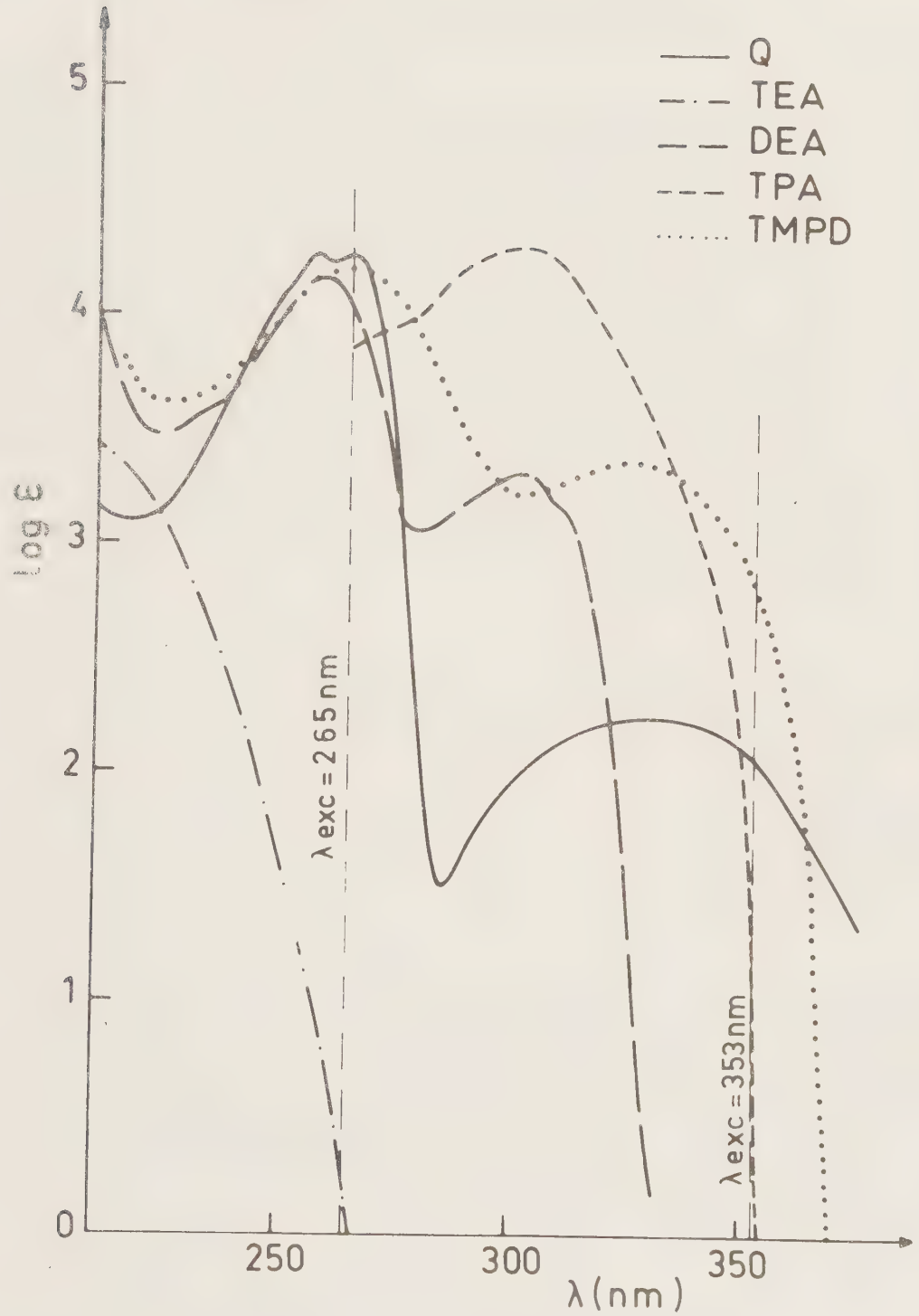
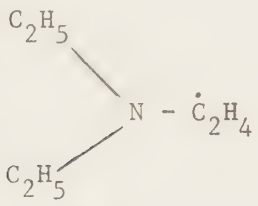


Fig. 34 : Spectres d'absorption à l'état fondamental de la duroquinone et de la TMPD dans le cyclohexane, de la triéthylamine (TEA) et de la diéthylaniline (DEA) dans l'heptane [84], et de la triphénylamine (TPA) dans le benzène.

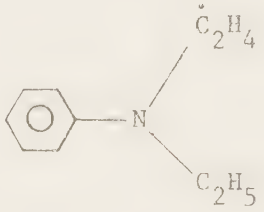
5) Solvants peu polaires : cyclohexane, benzène

5.1) Triéthylamine TEA, diéthylaniline DEA :

Nous avons effectué la spectroscopie par éclair laser de la duroquinone en solution dans le cyclohexane en présence de TEA ou de DEA. Les spectres observés à différents instants après la fin de l'éclair laser sont donnés dans les figures 35a et 35b respectivement. La première espèce transitoire observée immédiatement après la fin de l'éclair et qui présente un maximum d'absorption à 480 nm est le triplet ^3Q de la duroquinone (parag. II-3). Le triplet ^3Q disparait par un processus du pseudo-premier ordre alors que se forme simultanément une deuxième espèce transitoire présentant un pic d'absorption très étroit à 407,5 nm. C'est le radical semiquinone $\dot{Q}H$ (Parag. II-4). On observe également, après la disparition du triplet ^3Q, un épaulement à 420 nm qui pourrait être dû à l'absorption des radicaux amines $A^{\cdot}_{TEA}$ et $A^{\cdot}_{DEA}$:

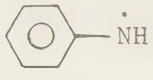


$A^{\cdot}_{TEA}$



$A^{\cdot}_{DEA}$

En effet, on ne peut invoquer ni le radical anion semiquinone $Q^{\cdot -}$, ni le radical cation de la diéthylaniline $AH^{\cdot +}_{DEA}$. Le premier présente un maximum d'absorption à 440 nm (Parag. II-5) et le second un maximum à 460 nm [85]. Les spectres des radicaux amines $A^{\cdot}_{TEA}$ et $A^{\cdot}_{DEA}$ ne sont pas connus, mais on peut penser que le spectre de $A^{\cdot}_{DEA}$ n'est pas très différent des spectres des radicaux anilines:



et

dont les maximums d'absorption se situent respectivement à 400 nm et 407 nm dans l'hexane [86]. Il nous parait donc plausible d'imputer l'épaulement observé à 420 nm aux radicaux amines $A^{\cdot}$.

La constante de vitesse de disparition du triplet ^3Q est voisine de la constante de vitesse apparente de formation du radical semiquinone

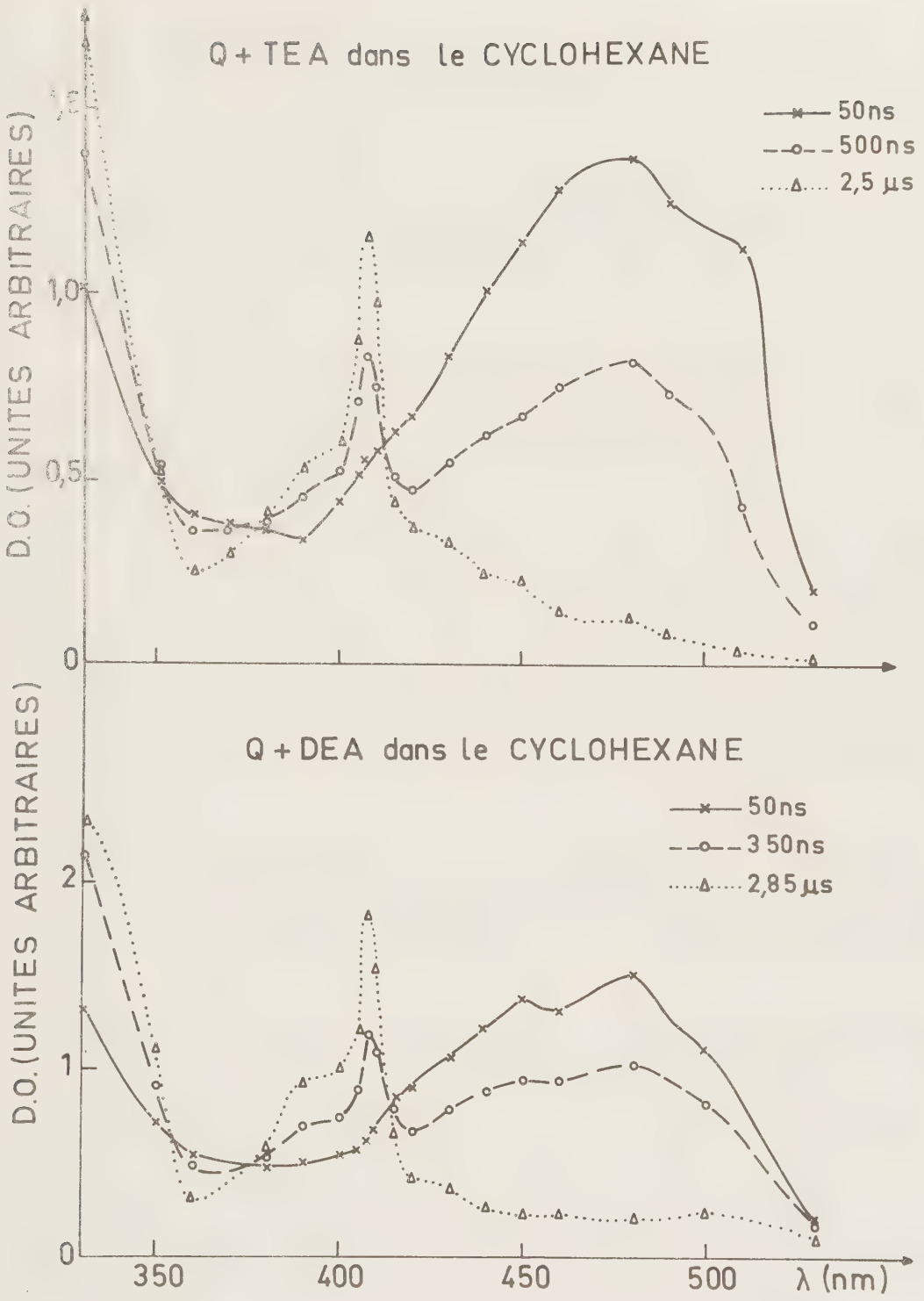


Fig. 35 : Evolution temporelle du spectre d'absorption observé par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" de solutions mixtes de cyclohexane:

a. duroquinone (5×10^{-5} M) + triéthylamine (5×10^{-4} M), λ_{exc} = 265 nm

b. duroquinone (10^{-3} M) + diéthylaniline (10^{-4} M), λ_{exc} = 353 nm.

$\dot{QH}$. Les constantes de vitesse correspondantes sont données dans le tableau 8.

Tableau 8 : Constantes de vitesse de disparition du triplet de la duroquinone ^3Q et de formation apparente du radical semiquinone $\dot{QH}$.

Solution mixte de cyclohexane	λ exc nm	$k_{s^{-1}}$	
		Disparition de ^3Q	Formation apparente de $\dot{QH}$
$(5 \times 10^{-5}M)Q + (5 \times 10^{-4}$ M) TEA	265	$1,30 \times 10^6$	$1,47 \times 10^6$
$(10^{-3}M)Q + (10^{-4}M)$ DEA	353	$1,43 \times 10^6$	$1,83 \times 10^6$

Ces résultats montrent que dans le cyclohexane, nous observons la réduction du triplet ^3Q de la duroquinone par la triéthylamine (AH_{TEA}) ou par la diéthylaniline (AH_{DEA}) selon les réactions (46) ou (47) respectivement :

$$^3Q + AH_{TEA} \longrightarrow \dot{QH} + \dot{A}_{TEA} \qquad (46)$$

$$^3Q + AH_{DEA} \longrightarrow \dot{QH} + \dot{A}_{DEA} \qquad (47)$$

Les expériences ont été menées en présence de diverses concentrations en amines : $5 \times 10^{-4}M$, $10^{-3}M$ et $5 \times 10^{-3}M$ dans le cas de TEA. Nous avons ainsi déterminé les constantes de vitesse des réactions (46) et (47) de ^3Q avec TEA $k = 2,0 \times 10^9 M^{-1}\ s^{-1}$ et avec DEA $k = 1,1 \times 10^{10} M^{-1}\ s^{-1}$

5.2) Triphénylamine TPA, tétraméthyl p -phénylène diamine TMPD:

En irradiant à 353 nm des solutions mixtes Q ($10^{-3}M$) + TPA($5 \times 10^{-5}M$) dans le benzène et Q ($10^{-3}M$) + TMPD ($10^{-4}M$) dans le cyclohexane, nous ne décelons, après la disparition du triplet ^3Q, la présence d'aucune autre es-

pèce transitoire telle que le radical neutre $\dot{Q}H$, le radical ion $Q^{\cdot-}$ ou le radical cation de l'amine. La photoréduction du triplet ^3Q par la TPA ou la TMPD n'a donc pas lieu.

En ce qui concerne la TPA, ce résultat ne nous surprend pas car la TPA ne possède pas d'atome d'hydrogène en α de l'azote susceptible d'être arraché par le triplet ^3Q.

Si la photoréduction de ^3Q par la TPA et la TMPD n'a pas lieu, sa désactivation, par contre, est très importante. Ces expériences menées en présence de diverses concentrations de TPA (5×10^{-5} M, 3×10^{-4} M et $7,5 \times 10^{-4}$ M) conduisent à une constante de vitesse de désactivation du triplet ^3Q par la TPA $k = 1,8 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$. Par spectroscopie par éclair laser de la duroquinone (10^{-3}M) en présence de TMPD (10^{-4}M) qui absorbe également le rayonnement de 353 nm, nous observons les disparitions simultanées des triplets de la duroquinone (^3Q) et de la TMPD ($^3AH_{TMPD}$) avec des vitesses très nettement supérieures à celles qui sont déterminées par spectroscopie par éclair laser de la duroquinone seule ou de la TMPD seule (tableau 9).

Tableau 9 : Constantes de vitesse de disparition des triplets de la duroquinone et de la TMPD.

Solution de cyclohexane	$k_{disparition}$ (^3Q) $\times 10^{-5}$ s^{-1}	$k_{disparition}$ ($^3AH_{TMPD}$) $\times 10^{-5}$ s^{-1}
(10^{-3}M) Q	3,3	-
(10^{-4}M) TMPD	-	4,5
(10^{-3}M) Q+(10^{-4}M)TMPD	14,7	100

On en déduit les constantes de vitesse de désactivation du triplet ^3Q par la TMPD $k = 1,1 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ et du triplet $^3AH_{TMPD}$ par la duroquinone $k = 9,5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$.

Les réactions observées sont les suivantes :

a) pour le couple Q + TPA

$$^3Q + A_{TPA} \longrightarrow {}^1Q_o + A_{TPA}$$

b) pour le couple Q + TMPD

$$^3Q + AH_{TMPD} \longrightarrow {}^1Q_o + AH_{TMPD}$$

Nous observons aussi la réaction de transfert d'énergie du triplet de la TMPD à la duroquinone.

$$^3AH_{TMPD} + Q \longrightarrow {}^1(AH_{TMPD})_o + {}^3Q$$

6) Solvant polaire : l'acétonitrile

Dans cette série d'expériences en milieu polaire, notre choix s'est porté sur l'acétonitrile de préférence à l'éthanol pour deux raisons principales :
- la photoréduction du triplet ^3Q de la duroquinone par l'acétonitrile n'a pas lieu.
- parmi les solvants usuels, l'acétonitrile est le plus polaire après l'eau.

6.1) Diéthylaniline DEA, triphénylamine TPA

Les figures 36 et 37 montrent l'évolution en fonction du temps des spectres observés par spectroscopie par éclair laser (λ_{exc} = 353 nm) de solutions 10^{-3}M de duroquinone en présence de diéthylaniline (10^{-4}M) ou de triphénylamine (5 x 10^{-5}M) comme réducteur, dans l'acétonitrile. Nous observons pendant la disparition du triplet ^3Q de la duroquinone, la formation simultanée du radical anion semiquinone $Q^{\cdot-}$ reconnaissable à ses deux maximums d'absorption caractéristiques à 415 nm et 440 nm (Parag. II-5, fig.22), et d'une autre espèce transitoire.

Dans le cas de la triphénylamine A_{TPA} (fig.37) la deuxième espèce présente deux maximums d'absorption à 550 nm et 640 nm. Par comparaison avec les spectres des cations obtenus par radiolyse pulsée de la TPA en solution dans CH_2Cl_2 [87], nous attribuons ce spectre au radical cation de la

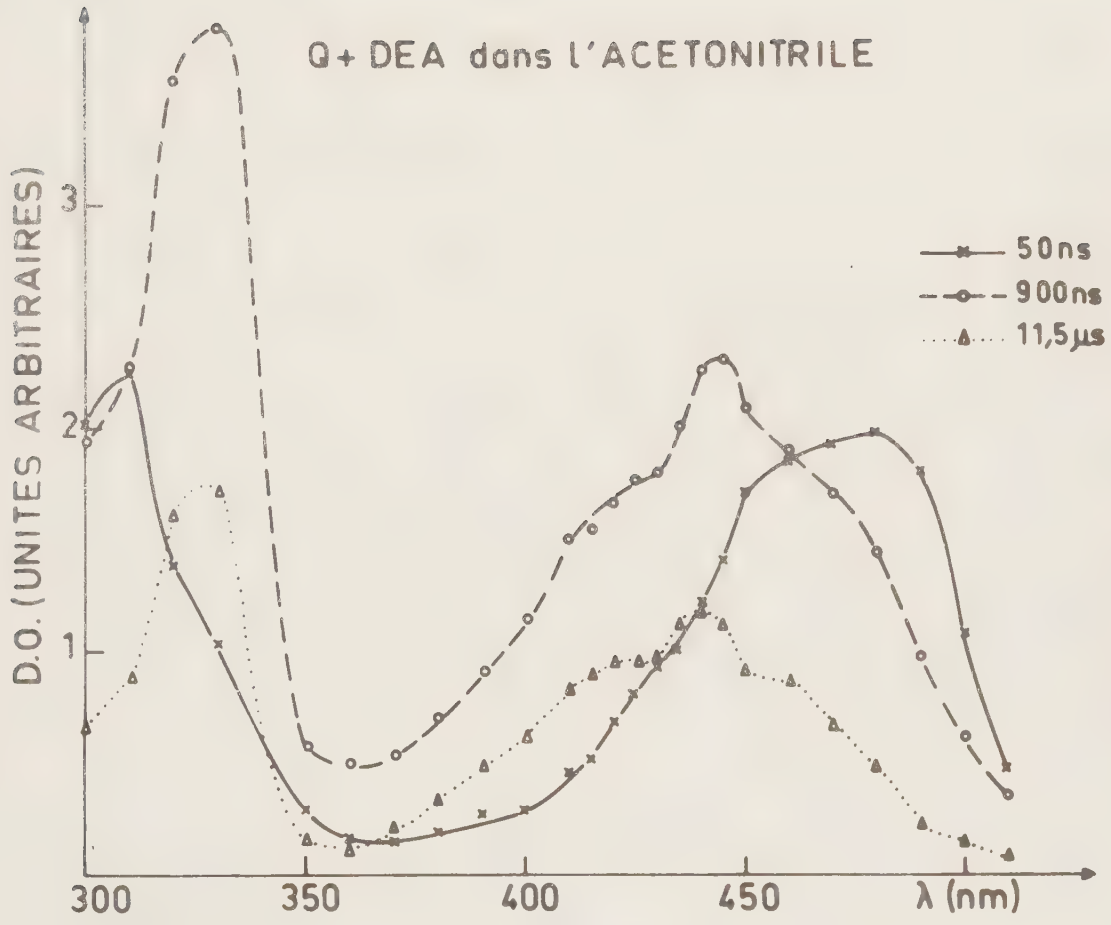


Fig. 36 : Evolution temporelle du spectre d'absorption observé par spectroscopie par éclair laser "nano-seconde" (λ_{exc} = 353 nm) d'une solution mixte duroquinone (10^{-3} M) + diéthylaniline (10^{-4} M) dans l'acétonitrile.

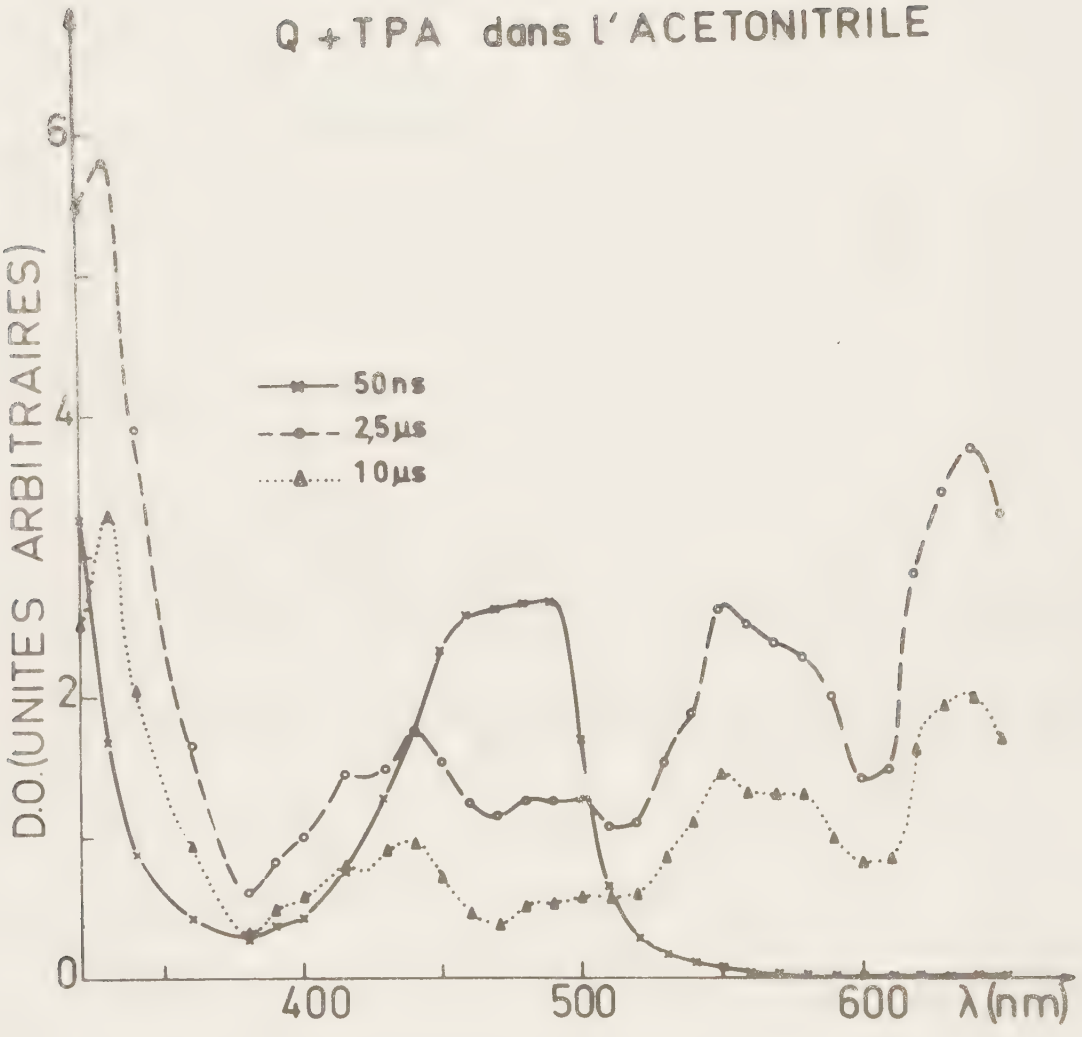


Fig. 37 : Evolution temporelle du spectre d'absorption observé par spectroscopie par éclair laser "nano-seconde" (λ_{exc} = 353 nm) d'une solution mixte duroquinone (10^{-3} M) + triphénylamine (5×10^{-5} M) dans l'acétonitrile.

triphénylamine A^+_{TPA}.

Dans le cas de la diéthylaniline, par contre, les spectres (fig.36) de $Q^{\cdot-}$ et de la deuxième espèce se chevauchent, mais nous observons néanmoins un maximum d'absorption de la deuxième espèce à 460 nm que nous attribuons au radical cation de la diéthylaniline AH^+_{DEA} par analogie avec le spectre du cation de la diéthylaniline obtenu par irradiation γ à 77°K d'une solution de DEA dans CCl_4 (85).

A peine formés, les radicaux ions commencent à disparaître, ce qui rend difficile l'étude cinétique.

Cependant en ce qui concerne la TPA, la vitesse de formation du radical anion $Q^{\cdot-}$ est identique à la vitesse de formation du radical cation A^+_{TPA} et égale à $k = 1{,}51 \times 10^6\ s^{-1}$. Ce résultat exclut l'hypothèse de la formation du radical-anion $Q^{\cdot-}$ par dissociation du radical neutre semiquinone $\dot{Q}H$ que nous n'avons d'ailleurs pas décelé dans les solutions irradiées. En présence de DEA, la vitesse de formation de $Q^{\cdot-}$ est $k = 2{,}04 \times 10^6\ s^{-1}$. En raison d'un recouvrement des spectres, d'une part, du triplet ^3Q et du cation AH^+_{DEA} et, d'autre part, du triplet ^3Q et du cation A^+_{TPA} dans tout le domaine d'absorption du triplet, nous n'avons pas pu déterminer les vitesses de formation du cation AH^+_{DEA} et de disparition du triplet ^3Q en présence de DEA ou de TPA.

Par ailleurs pour une même concentration en amine (10^{-4}M en DEA) la concentration en anions $Q^{\cdot-}$ et en triplets ^3Q augmente dans un même rapport que la concentration en duroquinone.

Ces résultats permettent de supposer que les radicaux-ions, $Q^{\cdot-}$ et AH^+_{DEA} d'une part et $Q^{\cdot-}$ et A^+_{TPA} d'autre part, se forment directement par transfert d'électron suivant les réactions (48) et (49) respectivement :

$$^3Q + AH_{DEA} \longrightarrow Q^{\cdot-} + AH^+_{DEA} \qquad (48)$$

$$^3Q + A_{TPA} \longrightarrow Q^{\cdot-} + A^+_{TPA} \qquad (49)$$

Ces réactions suggèrent que la concentration en anions $Q^{\cdot-}$ est égale à la concentration en cations amine. Si nous supposons, dans le cas de la TPA où les spectres des radicaux-ions $Q^{\cdot-}$ et A^+_{TPA} sont nettement différenciés,

que la superposition de ces spectres est négligeable en première approximation. nous aurons :

$$\left[Q^{\cdot -}\right] = \left[A^{+}_{TPA}\right]$$

et aux λ_{max} correspondantes :

$$\frac{DO(Q^{\cdot -})}{\varepsilon(Q^{\cdot -})} = \frac{DO(A^{+}_{TPA})}{\varepsilon(A^{+}_{TPA})}$$

Connaissant le coefficient d'extinction du radical-ion $Q^{\cdot -}$ à 440 nm $\varepsilon(Q^{\cdot -}) = 7600\ M^{-1}\ cm^{-1}$[33a], nous en déduisons le coefficient d'extinction du radical cation A^{+}_{TPA} à 640 nm $\varepsilon(A^{+}_{TPA}) = 14\ 700 \pm 1000\ M^{-1}\ cm^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de 14 000 $M^{-1}\ cm^{-1}$ déterminée par radiolyse pulsée[88].

Les réactions (48) et (49) impliquent par ailleurs, que la constante de vitesse de disparition du triplet ^3Q est égale à la constante de vitesse de formation des radicaux-ions. On en déduit un ordre de grandeur des constantes de vitesse des réactions de photoréduction du triplet ^3Q par la DEA (réaction 48) $k = 1,7 \times 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$ et par la TPA (réaction 49) $k = 2,4 \times 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$.

6.2) Triéthylamine TEA

Nous avons effectué la spectroscopie par éclair laser de la duroquinone ($5 \times 10^{-5}M$) en solution dans l'acétonitrile en présence de diverses concentrations de TEA ($10^{-4}M$, $3 \times 10^{-4}M$, $4,7 \times 10^{-4}M$ et $5 \times 10^{-3}M$). La figure 38 montre pour une concentration de $3 \times 10^{-4}M$ en TEA, l'évolution en fonction du temps du spectre obtenu après l'éclair laser. Nous observons la disparition rapide du triplet ^3Q de la duroquinone et la formation simultanée - l'une rapide, l'autre lente - de deux autres espèces transitoires présentant des maximums d'absorption à 415 nm et 440 nm.

Aux temps courts (850 ns) après la disparition du triplet ^3Q, le spectre d'absorption est principalement celui du radical neutre semiquinone QH (formation rapide, λ_{max} =415nm) avec un épaulement à 440 nm (formation lente) qui croît en importance par rapport au pic d'absorption à 415 nm, à des temps plus longs (4850 ns). Cet épaulement est dû au radical-ion semiquinone $Q^{\cdot -}$. En

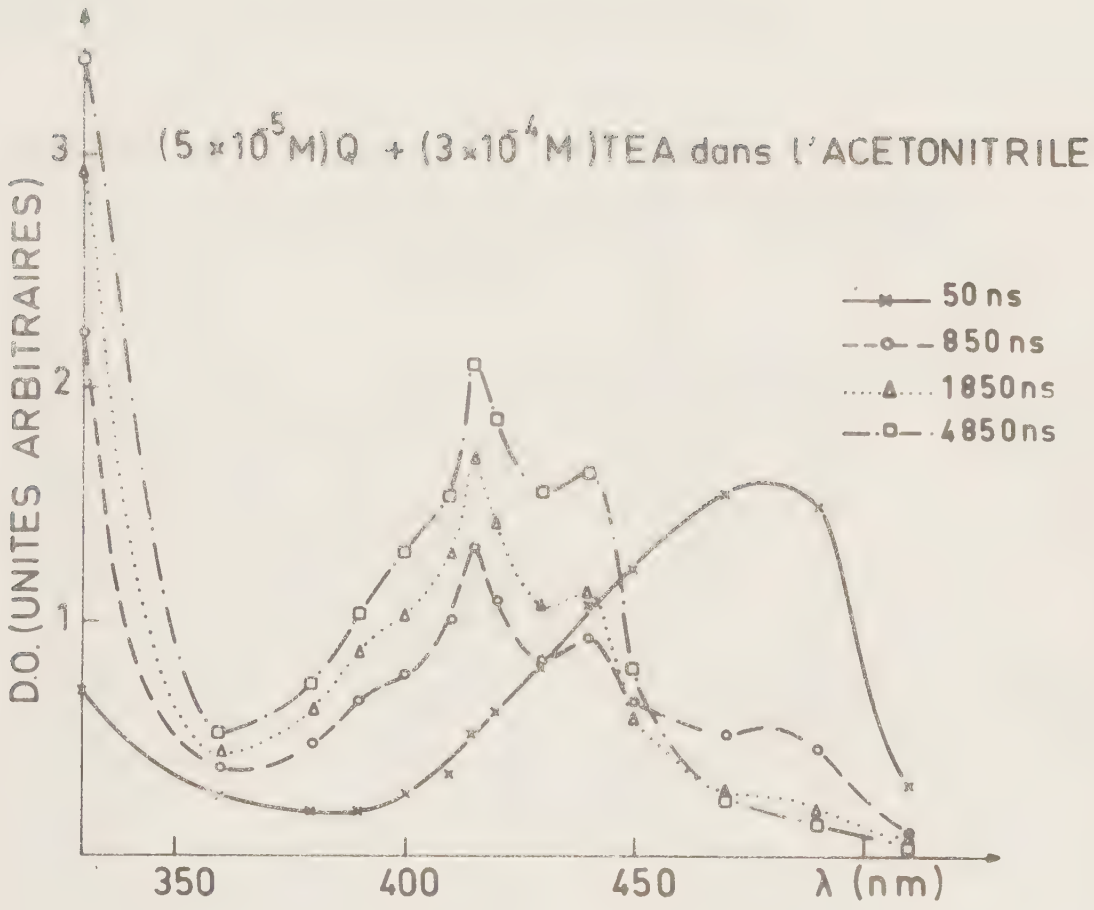


Fig. 38 : Evolution temporelle du spectre d'absorption observé par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" (λ_{exc} = 265 nm) d'une solution mixte duroquinone (5×10^{-5} M) + triéthylamine (3×10^{-4} M) dans l'acétonitrile.

effet, lorsque la concentration en TEA augmente, le spectre d'absorption observé (fig. 39) tend vers le spectre du radical-ion $Q^{\cdot -}$.

La complexité de l'étude cinétique est bien illustrée par les oscillogrammes caractéristiques donnés dans la figure 40 à 490 nm (disparition de ^3Q), à 440 nm (disparition de ^3Q et formation de $Q^{\cdot -}$) et à 415 nm (formations de $\dot{Q}H$ et $Q^{\cdot -}$). Néanmoins, le tableau 10 montre que les contantes de vitesse

Tableau 10 : Effet de la concentration en triéthylamine sur les constantes de vitesse apparentes de disparition du triplet ^3Q (k_T) et de formation des radicaux $\dot{Q}H$ (k_R) et $Q^{\cdot -}$ (k_I).

[TEA]	k_T disparition de ^3Q	k_R formation de $\dot{Q}H$ suivie de sa dissociation en $Q^{\cdot -}$	k_I formation de $Q^{\cdot -}$
x 10^4M	x 10^{-5} s^{-1}	x 10^{-5} s^{-1}	x 10^{-5} s^{-1}
0	0,69	-	-
1	7,1	6,0	-
3	18,7	9,2	4,6
4,7	27,0	13,7	6,9
50	-	-	14,9

apparentes de disparition du triplet ^3Q (k_T) par un processus du pseudo-premier ordre et de formation des radicaux $\dot{Q}H$ (k_R) et $Q^{\cdot -}$ (k_I) par ce même processus augmentent avec la concentration en TEA. Ceci implique que la formation de ces radicaux est liée à la disparition du triplet ^3Q. De plus la constante de vitesse de formation du radical neutre $\dot{Q}H$ est supérieure à la constante de vitesse de formation du radical-ion $Q^{\cdot -}$, ce qui exclut la formation de $\dot{Q}H$ à partir de $Q^{\cdot -}$.

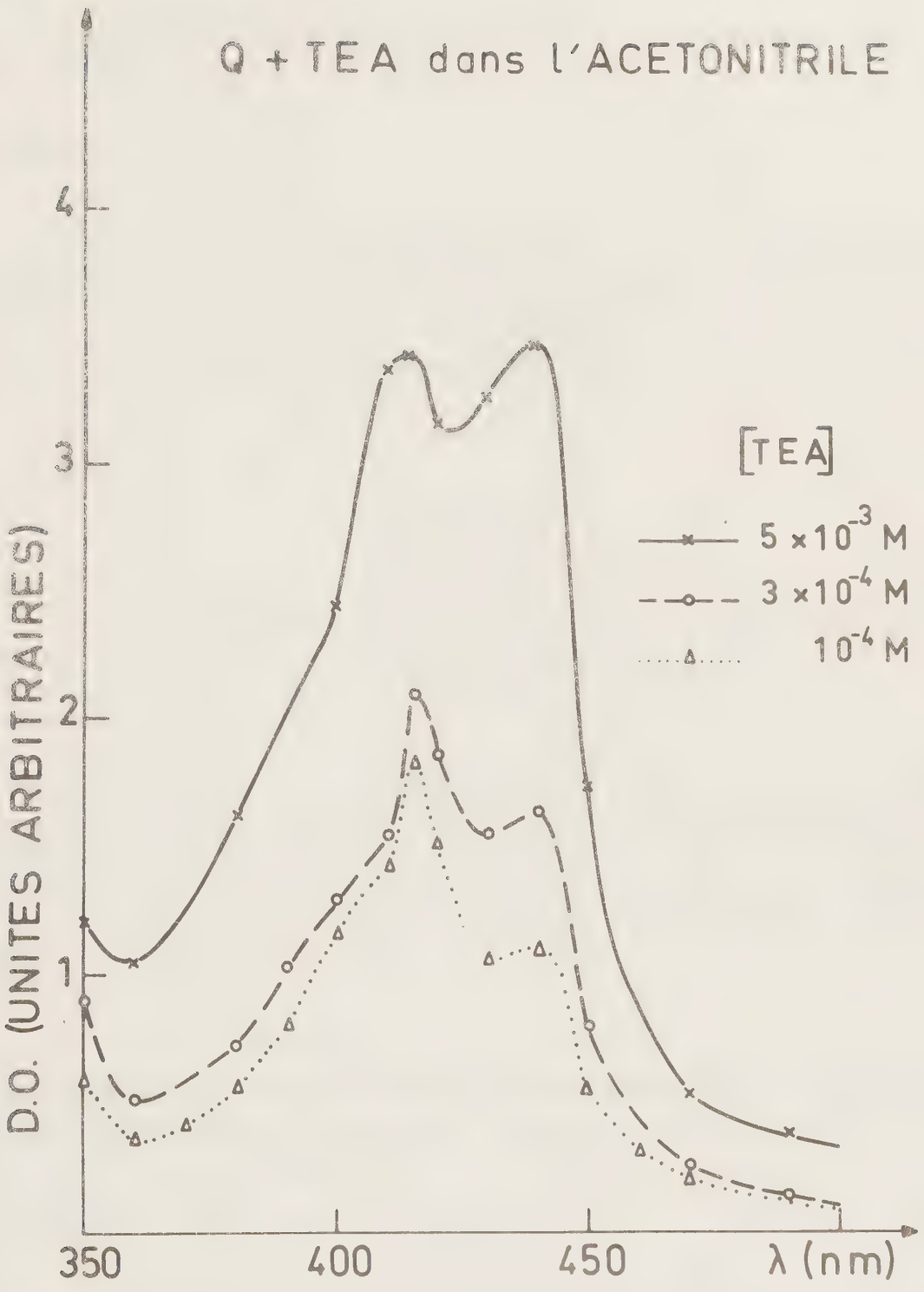


Fig. 39 : Spectres d'absorption des espèces transitoires observées, après la disparition du triplet de la duroquinone, par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" de solutions de duroquinone (5×10^{-5} M) dans l'acétonitrile en présence de différentes concentrations en triéthylamine.

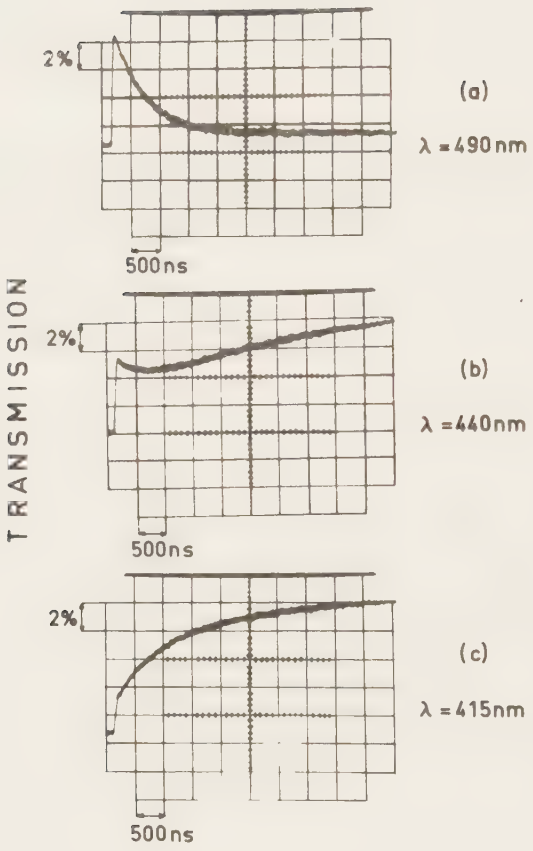


Fig. 40 : Oscillogrammes caractéristiques observés par spectroscopie par éclair laser "nanoseconde" d'une solution mixte duroquinone (5×10^{-5} M) + triéthylamine (3×10^{-4} M) dans l'acétonitrile (fig. 38) :

a. 490 nm : disparition de ^3Q,

b. 440 nm : disparition de ^3Q et formation de $Q^{\bar{\cdot}}$,

c. 415 nm : formation de $\dot{Q}H$ et $Q^{\bar{\cdot}}$.

Deux hypothèses peuvent être avancéespour rendre compte de nos résultats expérimentaux :

1° hypothèse

La réaction de photoréduction du triplet ^3Q par la triéthylamine (AH_{TEA}) peut conduire simultanément à la formation du radical neutre $\dot{Q}H$ (réaction 46) par transfert d'atome d'hydrogène et du radical-ion $Q^{\cdot-}$ (réaction 50) par transfert d'électron.

$$^3Q + AH_{TEA} \xrightarrow{k_R} \dot{Q}H + \dot{A}_{TEA} \qquad (46)$$

$$^3Q + AH_{TEA} \xrightarrow{k_I} Q^{\cdot-} + AH^+_{TEA} \qquad (50)$$

Dans cette hypothèse, on peut montrer que, pour des réactions d'ordre un, la constante de vitesse de disparition du triplet ^3Q est égale à la somme des contantes de vitesse de formation des radicaux $\dot{Q}H$ et $Q^{\cdot-}$:

$$k_T = k_R + k_I$$

Pour une concentration en TEA de 3×10^{-4}M (tableau 10), la constante de vitesse k_T de disparition de ^3Q ainsi déterminée est $1{,}38 \times 10^6$ s^{-1}. Même si l'on tien compte des erreurs importantes dans la détermination des constantes de vitesse, cette valeur est bien différente de celle que nous avons déterminée expérimentalement soit $1{,}87 \times 10^6$ s^{-1}.

Par ailleurs, nous ne décelons pas la présence du cation de la triéthylamine AH^+_{TEA} dont le spectre d'absorption n'est pas connu mais dont l'absorption peut être masquée par celles des autres espèces transitoires.

2° hypothèse

La réaction de photoréduction du triplet ^3Q par la triéthylamine a uniquement lieu par transfert d'atome d'hydrogène (réaction 46). Le radical neutre $\dot{Q}H$ ainsi formé se dissocie pour donner le radical-ion $Q^{\cdot-}$ (réaction 7).

$$^3Q + AH_{TEA} \longrightarrow \dot{Q}H + \dot{A}_{TEA} \qquad (46)$$

$$\dot{Q}H \longrightarrow Q^{\cdot-} + H^+ \qquad (7)$$

La forte polarité de l'acétonitrile et le caractère basique de TEA (pK_a = 11) favorisent cette dissociation. Notons que Bridge et Porter[23] avaient déjà mis en évidence la réaction (7) de dissociation en étudiant la photoréduction de la duroquinone par des mélanges éthanol + eau.

L'examen des oscillogrammes ne permet pas d'éliminer l'une de ces hypothèses. Nous avons donc simulé par le calcul les cinétiques associées à ces deux mécanismes. Le détail de ces calculs fait l'objet de l'annexe. Il en ressort (fig.41) que le deuxième mécanisme (réaction 46 et 7) est à l'origine des résultats que nous venons de discuter.

En conclusion, l'analyse cinétique montre que le radical neutre $\dot{Q}H$ se forme directement par transfert d'un atome d'hydrogène de la triéthylamine au triplet ^3Q (réaction 46), et que le radical-ion $Q^{\cdot-}$ se forme à partir de la dissociation du radical neutre $\dot{Q}H$ (réaction 7) et non à partir d'un transfert d'électron de la triéthylamine au triplet ^3Q par l'intermédiaire d'un complexe de transfert de charge, comme cela est généralement admis pour la photoréduction de la benzophénone[77,79] ou de la fluorénone[79,90] par les amines en solution dans l'acétonitrile.

Les travaux récents d'Atkins et coll.[72] suggèrent, eux aussi, que la photoréduction de la duroquinone par la triéthylamine en solution dans l'isopropanol, étudiée par polarisation dynamique électronique induite chimiquement (CIDEP) couplée à la spectroscopie par éclair laser, implique un transfert d'électron de l'amine au triplet ^3Q formant ainsi un exciplexe dont la dissociation conduit aux radicaux-ions $Q^{\cdot-}$ et AH^+_{TEA}.

$$^3Q + AH_{TEA} \longrightarrow \left[Q^{-\delta} \quad , \quad AH^{+\delta}_{TEA} \right] \longrightarrow Q^{\cdot-} + AH^+_{TEA}$$

Par spectroscopie par éclair laser, Atkins ne décèle que la présence du triplet ^3Q et du radical anion $Q^{\cdot-}$ mais pas celle du radical neutre $\dot{Q}H$ et ceci pour deux raisons :

- les solutions ne sont pas dégazées. La présence d'oxygène augmente considérablement les vitesses apparentes de disparition du triplet ^3Q et de formation des radicaux $\dot{Q}H$ et $Q^{\cdot-}$. La constante de vitesse de disparition du triplet ^3Q est $3,46 \times 10^6$ s^{-1}[72] en présence d'oxygène et $6,9 \times 10^4$ s^{-1} (notre travail) en son absence.

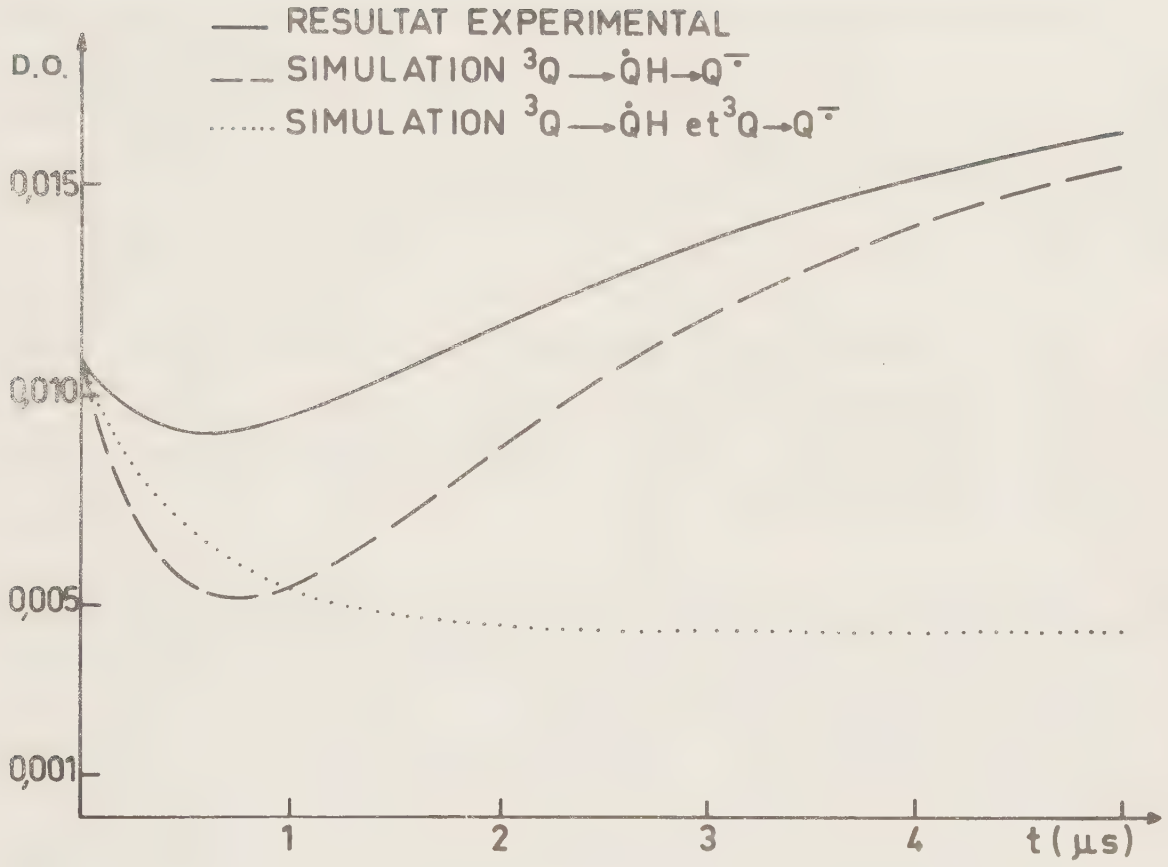


Fig. 41 : Simulation, à 440 nm, de la cinétique des réactions de désactivation du triplet de la duroquinone par la triéthylamine :

... compétition entre les réactions de transfert d'hydrogène et d'électron,

—— réaction de transfert d'hydrogène suivie de la dissociation du radical neutre $\dot{Q}H$ en radical-ion $Q^{\bar{\cdot}}$.

- les concentrations en triéthylamine utiliséespar Atkins (10^{-3} à 10^{-2}M) sont trop fortes. Dans ces conditions, comme le montre la figure 39, l'absorption du radical neutre $\dot{Q}H$ est de plus en plus masquée par celle du radical-ion $Q^{\cdot-}$ lorsque la concentration en TEA augmente.

Le mécanisme proposé par Atkins implique la présence du radical cation AH^{+}_{TEA}. Atkins ne l'observe pas, même par des mesures de polarisation. Cette espèce, selon lui, arracherait un électron au solvant SH_2 pour régénérer rapidement la triéthylamine (réaction 51).

$$AH^{+}_{TEA} + SH_2 \longrightarrow AH_{TEA} + SH^{+}_{2} \qquad (51)$$

Cette régénération de TEA (réaction 51) est contredite par deux faits:

a) Le cation triméthylamine AH^{+}_{TMA}, dont le spectre RPE est bien établi[91], est stable en milieu aqueux. A fortiori, le cation triéthylamine AH^{+}_{TEA}devrait être stable dans l'isopropanol.

b) Le spectre RPE du cation AH^{+}_{TMA} est beaucoup plus large que celui du radical anion $Q^{\cdot-}$[92]. Par conséquent si AH^{+}_{TEA} était présent dans la solution éclairée, son spectre RPE aurait débordé celui de $Q^{\cdot-}$.

Pour toutes ces raisons et compte tenu de nos résultats, nous pensons que le mécanisme proposé par Atkins est erroné et que la polarisation qu'il observe serait due à la paire d'ions ($Q^{\cdot-}$, H^{+}) issue de la dissociation de $\dot{Q}H$ et non à la paire d'ions ($Q^{\cdot-}$, AH^{+}_{TEA}).

Par ailleurs, la variation de la constante de vitesse de disparition du triplet ^3Q en fonction de la concentration en TEA (tableau 10) nous a permis de déterminer la constante de vitesse de la photoréduction du triplet ^3Q par la triéthylamine (réaction 46) $k = 6 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$. Cette valeur est environ dix fois plus élevée que celle d'Atkins[72] $k = 7{,}1 \times 10^8 M^{-1}\ s^{-1}$.

7) Réactivité du triplet ^3Q vis à vis des amines

7.1) Effet de la polarité du solvant.

Nous avons rassemblé dans le tableau 11 les constantes de vitesse de désactivation du triplet ^3Q par les différentes amines. Ces constantes de

Tableau 11 : Constantes de vitesse de désactivation du triplet de la duroquinone par les amines tertiaires en milieu polaire et peu polaire.

Amine	Potentiel d'ionisation en phase gazeuse (I_D) eV	k x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$		
		extinction de ^3Q	photoréduction de ^3Q	
		cyclohexane	cyclohexane	acétonitrile
TEA	7, 5	-	2	6
DEA	7, 2	-	11	17
TPA	6,86	0, 18 (a)	-	24
TMPD	6, 6	11	-	-
$k_{diffusion}$ (b) x 10^{-9} M^{-1} s^{-1}		6, 6	6, 6	19 (b)

(a) dans le benzène

(b) calculée par la relation : $k_{diff} = \frac{8\,RT}{3000\,\eta}$

vitesse très élevées, de l'ordre de 10^8 à 10^{10} M^{-1} s^{-1} sont plus grandes en milieu polaire qu'en milieu non polaire (pour la TEA, $k = 6 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1} dans l'acétonitrile, et 2×10^9 M^{-1} s^{-1} dans le cyclohexane). Elles sont voisines, par excès, des constantes de vitesse de diffusion dans l'acétonitrile et le cyclohexane.

Par ailleurs, ces constantes de vitesse sont comparables aux constantes de vitesse de la photoréduction du triplet ^3Q par la durohydroquinone QH_2 ($k = 6{,}2 \times 10^9$ M^{-1} s^{-1} dans le cyclohexane - Paragraphe III-3) dont le mécanisme que nous avons proposé, fait appel à un complexe de type quinhydrone à l'état excité $^3(Q, QH_2)$. L'existence d'un complexe entre le triplet ^3Q et l'amine pourrait être aussi envisagée. La dissociation de ce complexe, dont nous discuterons plus loin la nature (parag. V-5), serait d'autant plus importante que la polarité du solvant est élevée.

7.2) Effet du potentiel d'ionisation de l'amine

L'examen plus approfondi de nos résultats (tableau 11) montre que la réactivité du triplet ^3Q de la duroquinone augmente quand le potentiel d'ionisation de l'amine diminue. Ce résultat qualitatif est en accord avec les travaux de Cohen concernant la variation de la réactivité des triplets de la benzophénone[89] et de la fluorénone[90] avec le potentiel d'ionisation d'une série de donneurs.

Lorsque la photoréduction de ^3Q n'a pas lieu, la réactivité est abaissée. Elle diminue nettement dans le cas de la triphénylamine en solution dans le cyclohexane, mais elle reste élevée pour les solutions de TMPD dans ce solvant (tableau 11).

8) Discussion

L'hypothèse avancée par certains auteurs (parag. IV-2) que la photoréduction d'une cétone (benzophénone, fluorénone) se ferait par transfert d'électron dans un solvant polaire, et par transfert d'hydrogène dans un solvant non polaire, pourrait être infirmée par nos résultats sur la triéthylamine. En effet, en présence de TEA en solution dans l'acétonitrile, et du fait que nous avons travaillé en spectroscopie par éclair à la nanoseconde, nous avons pu mettre en évidence une étape intermédiaire (la formation du radical neutre $\dot{Q}H$) que n'avaient pas observée les auteurs travaillant en spectroscopie par

éclair à la microseconde[79] voire même en photolyse continue[73].

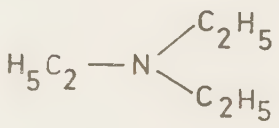
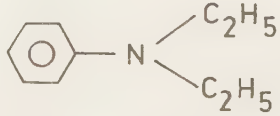
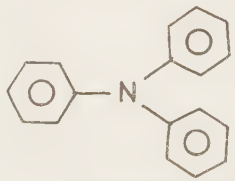
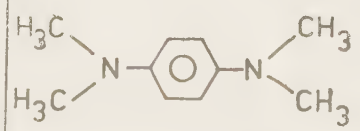
Une résolution temporelle insuffisante rend parfois difficile des conclusions concernant l'acte primaire de la photoréduction.

8.1) Effet du potentiel d'ionisation de l'amine et de la polarité du solvant:

Dans l'alternative transfert d'électron ou transfert d'hydrogène, un examen de l'ensemble des résultats regroupés dans le tableau 12 montre que deux paramètres au moins, la polarité du solvant et le potentiel d'ionisation de l'amine, interviennent. En effet, dans le cas de la TEA qui a le potentiel d'ionisation le plus élevée dans la série d'amines étudiées, la photoréduction ne se fait pas par transfert d'électron même dans l'acétonitrile. La polarité de l'acétonitrile ($\varepsilon = 37,5$) et la forte basicité de la TEA (pKa = 11) interviennent seulement dans la dissociation du radical neutre $\dot{Q}H$ en radical-ion $Q^{\cdot-}$ et cette dissociation est d'autant plus rapide que le milieu est basique. En d'autres termes, la vitesse de formation du radical-ion $Q^{\cdot-}$ croît avec la concentration en TEA.

En réalité, ces paramètres - potentiel d'ionisation de l'amine, polarité du solvant, basicité du milieu, concentration de l'amine - ne sont pas toujours indépendants les uns des autres. Ils sont en effet liés à la nature même des réactifs (quinone et amines) et du solvant. Par conséquent, il est possible que d'autres paramètres tels que la nature de l'état triplet (n,π^* ou π,π^*) du composé carbonylé, la structure de l'amine et du solvant, l'énergie de la liaison C - H et la stabilité des espèces formées, la répartition électronique dans chacun des réactifs ou l'encombrement stérique, puissent être aussi impliqués. Néanmoins pour simplifier notre étude de la réactivité du triplet ^3Q et du mécanisme de la photoréduction, nous avons distingué arbitrairement l'influence de deux paramètres le potentiel d'ionisation de l'amine et la polarité du solvant - que nous avons supposé être deux paramètres principaux de la photoréduction. Nous avons été guidé dans notre choix par les travaux antérieurs concernant la photoréduction des cétones par les amines (parag. IV-2). Ces deux paramètres ne sont pas totalement indépendants. En effet, il est prouvé expérimentalement que le potentiel d'ionisation d'un composé est fonction de la polarité du solvant et de sa structure moléculaire[94]. Les valeurs des potentiels d'ionisation données dans le tableau 12 se réfèrent à la phase gazeuse alors que nos expériences ont été effectuées en phase liquide. Nous avons donc implicitement supposé que l'abaissement du potentiel d'ionisation

Tableau 12 : Effets du potentiel d'ionisation de l'amine (I_D) et de la polarité du solvant sur le mécanisme de la photoréduction de la duroquinone par les amines tertiaires.

Amine (AH)	Formule développée	I_D eV	Cyclohexane		Acétonitrile	
			espèces observées	réaction de désactivation de ^3Q.	espèces observées	réaction de désactivation de ^3Q
Triéthylamine (TEA)		7, 5	^3Q, $\dot{Q}H$, $\dot{A}$	$^3Q + AH \rightarrow \dot{Q}H + \dot{A}$	^3Q, $\dot{Q}H$, Q^-	$^3Q + AH \rightarrow \dot{Q}H + \dot{A}$ $\dot{Q}H \rightarrow Q^- + H^+$
Diéthylaniline (DEA)		7, 2	^3Q, $\dot{Q}H$, $\dot{A}$	$^3Q + AH \rightarrow \dot{Q}H + \dot{A}$	^3Q, Q^-, AH^+	$^3Q + AH \rightarrow Q^- + AH^+$
Triphénylamine (TPA)		6, 86	^3Q	$^3Q + A \rightarrow {}^1Q_0 + A$	^3Q, Q^-, A^+	$^3Q + A \rightarrow Q^- + A^+$ $Q^- + A^+ \rightarrow Q + A$
Tétraméthyl p-phénylène diamine (TMPD)		6, 6	^3Q, ^3AH	$^3Q + AH \rightarrow {}^1Q_0 + AH$ $^3AH + Q \rightarrow {}^1AH_0 + {}^3Q$		

$\Delta I = I_g - I_l$, lorsqu'on passe de la phase gazeuse (I_g) à la phase liquide (I_l), est le même pour la série d'amines étudiées. L'expérience montre effectivement[95-97] que ΔI est caractéristique, non pas du donneur mais du solvant. Cet abaissement qui serait de l'ordre de 3,3 eV dans l'acétonitrile[98] et de 1,8 eV dans le méthylcyclohexane[97] pourrait donc rendre compte de la différence de réactivité observée avec la polarité du milieu.

8.2) Effet de la structure de l'amine

Nos résultats montrent qu'un troisième paramètre, la structure de l'amine, peut jouer un rôle important dans le mécanisme de la photoréduction (tableau 12). Il est, en effet, bien connu[99] que si un atome d'hydrogène en α n'existe pas dans la structure de l'amine, la photoréduction n'a pas lieu et l'amine joue alors uniquement le rôle d'extincteur du triplet du composé carbonylé. Notre étude des réactions du triplet ^3Q en présence de TPA en solution dans le benzène apporte la preuve directe que la photoréduction par <u>transfert d'hydrogène</u> n'a pas lieu lorsque l'amine ne possède pas d'hydrogène en α. Par contre, et contrairement aux travaux antérieurs[73,77], le triplet ^3Q est photoréduit par la TPA en solution dans l'acétonitrile par <u>transfert d'électron</u>. Ces ions formés, $Q^{\cdot-}$ et A^+_{TPA}, se recombinent entre eux pour redonner la duroquinone et la TPA à l'état fondamental(52) :

$$^3Q + A_{TPA} \xrightarrow{CH_3CN} Q^{\cdot-} + A^+_{TPA} \longrightarrow {}^1Q_o + A_{TPA} \qquad (52)$$

En effet, la constante de vitesse de disparition de $Q^{\cdot-}$ à 440 nm est égale à la constante de vitesse de disparition de A^+_{TPA} à 640 nm et égale à $3,6 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$. Cette valeur est environ deux fois supérieure à la constante de vitesse de la diffusion dans l'acétonitrile ($k = 1,9 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$).

Par spectroscopie par éclair laser de la benzophénone (BP) en présence de TPA en solution dans l'acétonitrile ou le benzène, M.C. Duval[100] décèle également la présence du radical anion de la benzophénone $BP^{\cdot-}$ et du radical cation de l'amine A^+_{TPA} dans l'acétonitrile, et l'absence de radicaux neutres ou ioniques dans le benzène. Par conséquent, la réaction(52) semble générale et elle explique bien que le rendement quantique de disparition de la benzophènone déterminé dans l'étude de sa photoréduction[73] par les amines sans hydrogène en α soit nul.

D'autres amines conduisent aussi à un rendement nul de disparition de la cétone. C'est le cas de la TMPD[73,76] qui possède pourtant douze atomes d'hydrogène en α susceptibles d'être arrachés. Nous observons effectivement que le couple Q + TMPD en solution dans le cyclohexane ne conduit pas à une photoréduction par transfert d'électron ou d'hydrogène, mais la constante de désactivation du triplet ^3Q est très élevée ($k = 1,1 \times 10^{10}$ M^{-1} s^{-1}). Or l'énergie du triplet ^3Q (E_T = 2,39 eV[83]) étant inférieure à l'énergie du triplet de la TMPD (E_T = 2,8 eV[101]), le transfert d'énergie triplet ne peut pas avoir lieu. Par conséquent, une réaction analogue à la réaction 52 impliquant un transfert d'électron peut rendre compte de la valeur élevée de la constante de vitesse de désactivation du triplet ^3Q par la TMPD. Ce résultat confirme les premières observations de Cohen[73] et Davidson [77-79]. De plus, Cohen et Parsons[76] ont montré que la présence, dans la structure des diméthylanilines m ou p-X - C_6H_4 -N $(CH_3)_2$, d'un groupement X fortement donneur d'électrons pouvait conduire, par des effets de résonance (53) à l'intérieur du complexe de transfert de charge, à la suppression de la photoréduction. Par contre ce groupement fortement donneur d'électron pouvait conduire à une désactivation plus efficace du triplet du composé carbonylé. La résonance est accrue en présence d'un substituant en

(53)

para contenant un hétéroatome lié au noyau benzénique de l'amine aromatique,et elle serait maximum pour la TMPD où le substituant X est p-N $(CH_3)_2$.

8.3) Conclusion

En résumé :

a. Les constantes de vitesse des réactions du triplet ^3Q avec les amines sont voisines des constantes de vitesses de la diffusion, et varient peu avec la polarité du solvant.

b. La photoréduction du triplet ^3Q par la TEA en milieu polaire et non polaire a lieu par transfert d'hydrogène.

c. Par contre la photoréduction du triplet ^3Q par la TPA et la DEA en milieu polaire a lieu par transfert d'électron.

d. En absence de photoréduction, une désactivation très efficace du triplet ^3Q a lieu par la TPA en solution dans le benzène et la TMPD en solution dans le cyclohexane.

CHAPITRE V

MECANISME DE LA PHOTOREDUCTION

DISCUSSION GENERALE

1) Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les mécanismes de photoréduction du triplet de la duroquinone ^3Q d'une part dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau, et d'autre part par la durohydroquinone et les amines tertiaires dans différents solvants.

Nos résultats montrent une grande similitude entre la photoréduction de ^3Q par la durohydroquinone et les amines tertiaires. En effet, dans l'un et l'autre cas, nous avons mis en évidence deux mécanismes différents de photoréduction par transfert d'hydrogène ou par transfert d'électron, selon la nature du solvant et le potentiel d'ionisation du donneur.

De nombreux modèles réactionnels et de corrélations semi-empiriques ont été proposés pour rendre compte de l'un ou l'autre mécanisme.

2) Transfert d'hydrogène - Modèle des transitions non radiatives :

Parmi les modèles de photoréduction par transfert d'hydrogène (102 - 108), nous retiendrons les modèles considérant la photoréduction comme un cas particulier de transitions non radiatives (106 - 108). Le plus intéressant du point de vue expérimental est le modèle de Heller (108). Selon Heller, l'étape déterminante dans l'arrachement d'hydrogène est le transfert de l'énergie d'un état n,π^* excité électroniquement du composé carbonylé à la liaison C-H du réducteur. Celle-ci serait ainsi portée à un niveau vibrationnel élevé, ce qui provoquerait la rupture de la liaison C-H et le transfert de l'atome d'hydrogène à l'oxygène du composé carbonylé.

Ce modèle est fortement contesté actuellement [63, 105] car il suppose, entre autres, que le transfert d'hydrogène est plus rapide que la redistribution vibrationnelle dans le substrat.

3) Transfert d'électron et transfert d'hydrogène - Modèle de l'exciplexe:

Le modèle des transitions non radiatives est complété aujourd'hui par le modèle de l'exciplexe qui a l'avantage de décrire à la fois les processus de transfert d'hydrogène et d'électron. Cet exciplexe ou hétéro-excimère, présenté comme complexe de transfert de charge, a été introduit par Weller [109] en 1963 pour rendre compte de l'extinction de la fluorescence de composés aromatiques par des composés donneurs d'électrons. L'exciplexe se définit comme étant une espèce formée par interaction moléculaire entre une molécule à l'état excité, par exemple un accepteur d'électron A , et un donneur d'électron à l'état fondamental D (ou inversement), indépendamment de l'existence ou de l'absence d'un complexe de transfert de charge à l'état fondamental.

3.1) Extinction de la fluorescence par transfert d'électron :

L'interaction d'un hydrocarbure aromatique accepteur d'électron excité à l'état singulet $^1A^*$, avec une amine D (donneur d'électron) donne lieu, selon Weller [109 - 111], à une extinction de fluorescence dont le mécanisme dépend de la polarité du solvant.

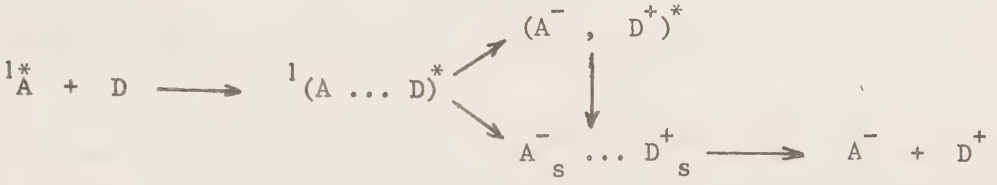
Dans les solvants peu polaires, un premier mécanisme (réaction 54) implique la formation d'un complexe de transfert de charge à l'état excité ou exciplexe, accompagnée d'une émission de fluorescence.

$$^1A^* + D \longrightarrow \underset{\text{complexe de collision}}{^1(A...D)^*} \longrightarrow \underset{\text{exciplexe}}{^1(A^-, D^+)^*} \qquad (54)$$

Dans les solvants très polaires, un deuxième mécanisme (réaction 55) conduit à la formation d'une paire d'ions solvatés ($A^-_s...D^+_s$) non fluorescents.

$$^1A^* + D \longrightarrow \underset{\text{complexe de collision}}{^1(A...D)^*} \longrightarrow \underset{\text{paire d'ions solvatés}}{A^-_s...D^+_s} \qquad (55)$$

Lorsque la polarité du solvant diminue, la paire d'ions tend à se déstabiliser et par conséquent la probabilité de formation de l'exciplexe augmente. Il y a compétition entre les deux mécanismes (réaction 56).



(56)

Pour rendre compte de l'augmentation du rendement de dissociation en ions de l'exciplexe (ϕ) avec la constante diélectrique du solvant (ε), Mataga (112-113) , a proposé récemment la relation semi-empirique suivante :

$$\log \left(\frac{1}{\phi} - 1\right) = \frac{p}{\varepsilon} + q$$

p et q étant des constantes indépendantes de la polarité du solvant. Cette équation qui peut être obtenue de deux manières, soit à partir du modèle de recombinaison des charges d'Onsager (114) soit à partir de la relation de Horiuchi-Polanyi concernant l'énergie d'activation (115), est bien vérifiée pour les systèmes TNCB + toluène et pyrène + DMA dans de nombreux solvants.

3.2) Description quantique de l'exciplexe :

La théorie du transfert de charge, développée par Mulliken (116) à partir des liaisons de valence (structures de résonance), a servi de base à la description théorique des exciplexes (117). En première approximation, l'interaction entre la structure non liée de l'état fondamental (AD) et la structure dative du transfert de charge ($A^- \ D^+$) conduit à la représentation de l'état fondamental et de l'état du premier singulet excité par les fonctions d'onde ψ_g et ψ_e respectivement :

$$\psi_g = a_1 \psi(AD) + a_2 \psi(A^- \ D^+)$$

$$\psi_e = a_1' \psi(AD) + a_2' \psi(A^- \ D^+)$$

avec $a_1 \simeq -a_2' \simeq 1$ et $a_1' \simeq a_2 \simeq 0$

Une expression plus générale qui tient compte de tous les états possibles est donnée par l'équation :

$$\Psi = a_1 \Psi(AD) + \sum_{ij} a_{2ij} \Psi(D_i^+ A_j^-) + \sum_k a_{3k} \Psi(D^* A) + \sum_l a_{4\,l} \Psi(DA^*)$$

La sommation i j se fait sur les états de structure $(D^+ A^-)$ et les sommations k et l sur les états excités de D et A.

La notation des exciplexes singulets $^1(A^-, D^+)^*$ englobe les quatre transitions possibles à l'intérieur de ces complexes :

$^1(A^- D^+)^* \longrightarrow {}^1(A^{*-} D^+)$	excitation localisée sur A^-
$\longrightarrow {}^1(A^- D^{*+})$	excitation localisée sur D^+
$\longrightarrow ({}^{1*}A D)$	excitation à des états dans lesquels A est localement excité
$\longrightarrow (A {}^{1*}D)$	excitation à des états dans lesquels D est localement excité.

3.3.) Etudes spectroscopiques des exciplexes :

Les spectres d'absorption des exciplexes singulets ont été étudiés par spectroscopie par éclair laser [118]. Ils peuvent refléter la nature ionique de l'état excité (Ψ_e. Parag. 3.2.) en présentant les bandes caractéristiques des deux ions séparés. En effet, dans le cas des complexes formés entre le TCNB (1,2,4,5 -tétracyanobenzène) et le benzène ou le toluène, le spectre d'absorption de l'exciplexe singulet est identique au spectre du radical anion $TCNB^-$ préparé chimiquement [119,120], la contribution de D^+ dans ces systèmes étant négligeable.

Dans le cas d'autres systèmes, tels que TMPD + biphényl [121,122] les spectres d'absorption des exciplexes présentent des bandes caractéristiques de A^- et D^+ et des bandes de caractère $({}^{1*}A D)$ et $(A {}^{1*}D)$ attribuables à des transitions à des états localement excités.

Cette analyse des spectres d'absorption des exciplexes singulets a été aussi appliquée aux spectres d'absorption des exciplexes triplets [123,124] où ont été observées des bandes d'absorption correspondant aux transitions

$$^3(A^- \ D^+)^* \longrightarrow {}^3(A^{*-} \ D^+) \qquad \text{(Référence 124)}$$

$$^3(A^- \ D^+)^* \longrightarrow (^3A^* \ D) \qquad \text{(Référence 123)}$$

Les spectres des exciplexes triplets peuvent être parfois très similaires aux spectres d'absorption du triplet du donneur [125] ou de l'accepteur [126]. Il se peut que les spectres ressemblent aux spectres du substrat non complexé en raison de bandes de transfert de charge relativement faibles ou situées dans une région inaccessible du spectre. Il est intéressant de noter à ce propos que les complexes porphyrine - trinitro - benzène à l'état fondamental ont des spectres très peu différents de ceux des porphyrines non complexées [127].

En résumé, les spectres d'absorption des exciplexes triplets peuvent présenter l'allure des spectres d'absorption des triplets du substrat (^3A ou ^3D), de l'anion de l'accepteur A^-, du cation du donneur D^+ ou de la superposition à des degrés divers de tous ces spectres.

A la lumière de cette conclusion, il nous parait important de remarquer que les spectres des transitions triplet-triplet, que nous avons observés pour la duroquinone excitée en présence de différents donneurs ou pour d'autres composés carbonylés étudiés par différents auteurs, peuvent être aussi attribués aux exciplexes triplets éventuellement formés.

Nous avons fait une telle suggestion pour le spectre du triplet ^3Q dans l'eau (parag.II-3), qui présente, il est vrai, les deux pics caractéristiques du radical-anion Q^-. Les spectres de la transition triplet-triplet en présence des divers donneurs utilisés ne sont pas altérés de façon significative pour permettre de les attribuer avec certitude aux exciplexes triplets.

Par ailleurs les spectres d'émission de fluorescence et de phosphorescence de certains exciplexes singulets et triplets ont été observés par Weller [109,128] et Iwata [129]. Par contre, dans le cas des nombreux systèmes étudiés jusqu'à présent entre un composé carbonylé excité et un donneur, aucune émission de phosphorescence n'a été décelée.

Nous n'avons donc pas de preuves spectroscopiques (par absorption ou par émission) de l'existence d'exciplexe triplet pour les systèmes où l'accepteur est un composé carbonylé.

3.4.) Description thermodynamique de la formation de l'exciplexe :

La variation d'enthalpie libre ΔG lors de la formation d'un exciplexe par la réaction :

$$\overset{*}{A} + D \longrightarrow (A \ldots D)^{*} \longrightarrow (A^{-} , D^{+})^{*}$$

est :

$$\Delta G = I_D - E_A - E(\overset{*}{A}) - T\Delta S - C \qquad (57)$$

où I_D est le potentiel d'ionisation du donneur, E_A l'affinité électronique de l'accepteur, $E(\overset{*}{A})$ l'énergie de l'accepteur dans son état singulet excité $E(^1\overset{*}{A})$ ou triplet $E(^3A)$, ΔS l'entropie de formation de l'exciplexe et C l'énergie d'interaction coulombienne.

Il est parfois préférable de remplacer dans cette expression I_D et E_A par les valeurs, plus aisément accessibles par l'expérience, des potentiels d'oxydation $E(D / D^+)$ et de réduction $E(A^- / A)$ de demi-onde polarographique. Ce qui conduit à l'équation :

$$\Delta G = E(D / D^+) - E(A^-/A) - E(\overset{*}{A}) - T\Delta S - C + \text{constante}$$

3.5.) Corrélation de Rehm et Weller :

Rehm et Weller [130,131] ont appliqué un traitement identique à la formation d'une paire d'ions solvatés par la réaction :

$$^1(A \ldots D)^{*} \longrightarrow A^-_s \ldots D^+_s$$

Ils ont montré qu'il existait une corrélation entre la variation d'enthalpie libre ΔG dans cette réaction et la constante de vitesse k d'inhibition de la fluorescence de composés aromatiques (A) par des donneurs d'électron (D) en solution dans l'acétonitrile :

$$\log k = f(\Delta G) \qquad (58)$$

L'analyse cinétique des résultats expérimentaux concernant de nombreux systèmes où ΔG varie entre + 5 et - 60 Kcal.M^{-1}, conduit à l'expression

$$(M^{-1} s^{-1}) \quad k = \frac{2 \times 10^{10}}{1 + 0{,}25 \exp \frac{\Delta G}{RT} + \exp \frac{\Delta G^{*}}{RT}} \qquad (59)$$

où ΔG^{*} est l'enthalpie libre d'activation de la paire d'ions solvatés [130,131]. La constante de vitesse k a pour limite la constante de vitesse de la diffusion pour $\Delta G < -10$ Kcal.M^{-1}. Elle décroît quand ΔG croît et devient proportionnelle à exp (ΔG / RT) quand $\Delta G > 5$ Kcal.M^{-1}. Dans ces conditions, la corrélation (58) devient :

$$\log k = p \Delta G + q \qquad (60)$$

p et q étant des constantes avec $p = -16{,}5$ eV^{-1}.

Cependant un désaccord entre la constante de vitesse calculée par l'équation (59) et la constante de vitesse déterminée expérimentalement indiquerait, selon Rehm et Weller (131), que l'inhibition de la fluorescence procède par transfert d'hydrogène plutôt que par transfert d'électron.

4) Applications à la photoréduction des composés carbonylés.

La corrélation de Rehm et Weller (58) a été étendue aux réactions entre un composé à l'état excité $\overset{*}{A}$ et un donneur D à l'état fondamental (ou inversement) conduisant soit à une paire d'ions solvatés comme dans les systèmes étudiés par Rehm et Weller (131), soit à un exciplexe que son existence soit prouvée ou non. Du point de vue expérimental, ces réactions se traduisent par la formation de radicaux - ions (photoréduction par transfert d'hydrogène) ou par une désactivation de $\overset{*}{A}$ sans photoréduction.

La constante de vitesse k qui correspondait à l'inhibition de la fluorescence par transfert d'électron (réaction 55) devient, d'une façon plus générale, la constante de vitesse de disparition d'un accepteur à l'état excité $\overset{*}{A}$, singulet ou triplet, en présence d'un donneur D (ou inversement), indépendamment du mécanisme et des produits finaux de la réaction.

Une corrélation similaire à celle de Rehm et Weller (60) a été appliquée pour des ΔG positifs à la désactivation d'états triplets de composés carbonylés ^3A par différents donneurs d'électron D, sous les deux formes suivantes :

- pour une série d'accepteurs A avec un même donneur :

$$\log k \sim - E\,(^3A) - E\,(A^- / A) \qquad (61)$$

ou encore

$$\log k \sim - E\,(A^- / A) \qquad (62)$$

- pour une série de donneurs avec un même accepteur :

$$\log k \sim E\,(D / D^+) \qquad (63)$$

ou

$$\log k \sim I_D \qquad (64)$$

selon les valeurs de ces paramètres existant dans la littérature.

Soulignons encore que k est la constante de vitesse observée expérimentalement de disparition du triplet du composé carbonylé en présence d'un donneur.

4.1.) Corrélation pour une série d'accepteurs avec un même donneur entre log k et $-E(^3A) - E(A^- / A)$ ou log k et $E\,(A^- / A)$:

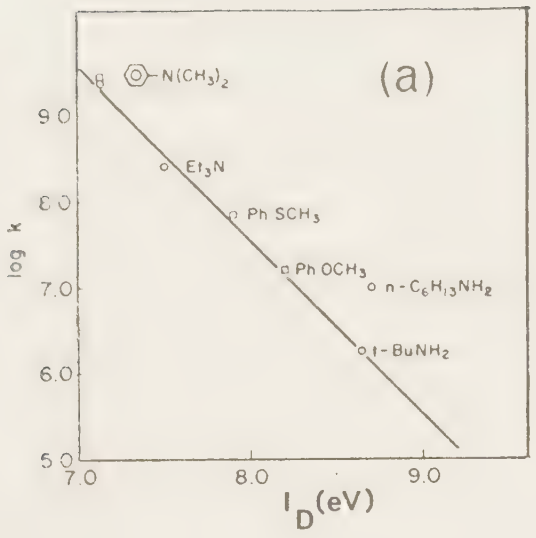
La corrélation (61) a été vérifiée par Guttenplan et Cohen (90) uniquement pour la triéthylamine comme donneur en présence de différents composés carbonylés. Dans le cas des systèmes étudiés par Hammond (inhibition de la fluorescence du 1,4 -diméthoxy - benzène par divers réducteurs (132)) et par Whitten (inhibition de la phosphorescence des zinc étioporphyrines par des dérivés nitrés et chlorés de composés aromatiques (133)) la corrélation est imparfaitement vérifiée. Ces derniers auteurs pensent que k dépend d'autres paramètres (effet stérique) en plus des paramètres impliqués dans un transfert d'électron classique.

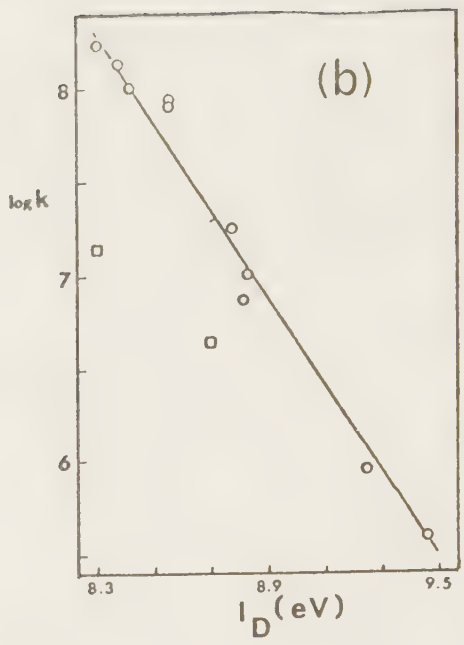
Nous avons aussi appliqué la relation (61) à nos expériences de spectroscopie par éclair laser de la duroquinone en présence de TEA. Les constantes de vitesse de réaction du triplet ^3Q de la duroquinone avec la TEA sont dans le cyclohexane $k = 2 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$, et dans l'acétonitrile $k = 6 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$. L'énergie du triplet de la duroquinone est $E\ (^3Q) = 55{,}2$ Kcal. M^{-1} (83) . Le potentiel de réduction de demi-onde polarographique déterminé à 25°C dans l'acétonitrile par référence à l'électrode au calomel saturée est $E\ (Q^-/Q) = -0{,}84$ v (134) pour la réaction $Q + e^- \longrightarrow Q^-$, ce qui correspond à - 19,4 Kcal.M^{-1}. Par conséquent $-E\ (^3Q) - E\ (Q^-/Q) = 35{,}8$ Kcal.M^{-1}. Or si nous comparons nos valeurs, log k = 9,30 (cyclohexane) et log k = 9,78 (acétonitrile) pour $-E\ (^3Q) - E(Q^-/Q) = -35{,}8$ Kcal.M^{-1} avec les valeurs de Guttenplan et Cohen nous constatons que la duroquinone ne vérifie pas la première équation telle qu'elle a été appliquée par Guttenplan et Cohen. A - 35,8 Kcal/M devrait correspondre selon ces auteurs, une constante de vitesse $k = 4{,}5 \times 10^{11}\ M^{-1}\ s^{-1}$ cent fois supérieure à celles que nous avons déterminées et à la constante de vitesse de la diffusion ($k_{diff} = 6{,}6 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ dans le cyclohexane).

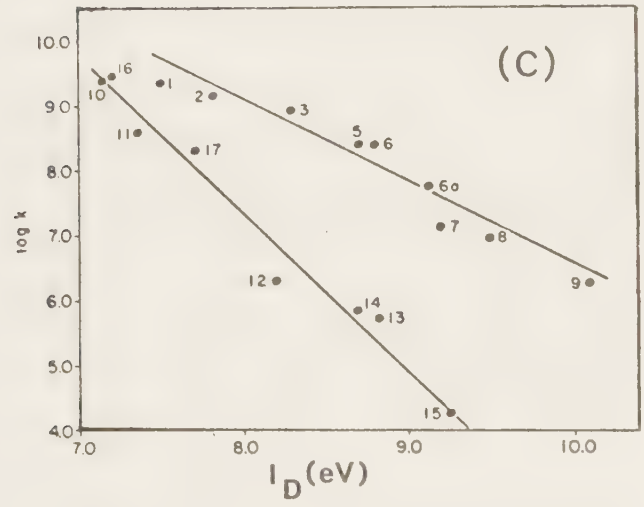
4.2.)Corrélation pour une série de donneurs avec un même accepteur entre log k et I_D :

La corrélation (64) a été appliquée avec succès (figure 42) par trois équipes (135,136,89,90). C'est ainsi que Yip, Loutfy, Chow et Magdzinski (135)ont obtenu (Fig 42a) sauf pour la n-hexylamine, une corrélation linéaire entre log k et I_D en prenant comme accepteur, l'acétone portée à l'état triplet,et comme donneur, des amines (TEA, DMA, t - butylamine). Ils ont trouvé, par ailleurs, que pour un même couple, k était indépendant du solvant.

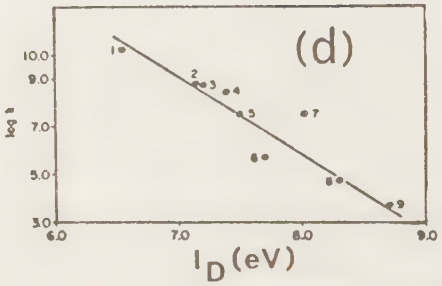
Wagner et Leavitt (136) ont appliqué la relation (64) à l'extinction du triplet de l' α- trifluoro-acétophénone par des hydrocarbures aromatiques (Xylènes, toluène et dérivés, benzène, cumène, di-tert-butyl benzène) en solution dans le benzène (fig.42b). La corrélation se vérifie bien sauf pour le cumène et le di-tert-butylbenzène en raison probablement de l'encombrement stérique des groupements alkyles. La faible pente de la droite log k en fonction de I_D ($-2{,}3\ eV^{-1}$ contre $-16{,}5\ eV^{-1}$ pour la partie linéaire de la courbe de Weller (130)) suggère selon ces auteurs, que le transfert d'électron est partiel (environ 20%) dans le complexe de transfert de







1,triethylamine; 2, *N*-methyl 2-butylamine; 3, di-*n*-butyl sulfide; 5, 2-butylamine; 6, 3-methyl-2-pentene; 6a, *cis*-2-butene; 7, *n*-propylmercaptan; 8, di-*n*-propyl ether; 9, 2-propanol; 10, *N,N*-dimethylaniline; 11, triphenylphosphine; 12, anisole; 13, toluene; 14, diphenyl ether; 15, benzene; 16, 1,4-diaza[2.2.2]bicyclooctane (DABCO); 17, 1-aza[2.2.2]bicyclooctane (ABCO).



1. N,N,N′, N′-Tetramethyl-p-phenylenediamine, TMPD.
2. N,N-Dimethylaniline, DMA.
3. 1,4-Diaza(2,2,2)bicyclooctane, DABCO.
4. p-Chlorodimethylaniline.
5. Triethylamine.
6. 1-Aza(2,2,2)bicyclooctane, ABCO.
7. N-Methyl-2-butylamine.
8. di-n-Butylsulfide.
9. 2-Butylamine.

Fig. 42 : Corrélations observées par différents auteurs entre la constante de vitesse de désactivation (k) de triplets de compposés carbonylés et le potentiel d'ionisation du donneur (I_D).

a. Cas de l'acétone. Yip et al [135]

b. Cas de l' α - trifluoro-acétophénone. Wagner et Leavitt[136]

c. Cas de la benzophénone. Guttenplan et Cohen[89]

d. Cas de la fluorénone. Guttenplan et Cohen[90].

charge à l'état triplet. Notons que dans tous les cas étudiés par ces auteurs, le complexe se désactive pour redonner l'état fondamental ou transfère un proton à l'oxygène du groupement carbonylé pour former des radicaux neutres. Par conséquent, le transfert d'électron n'est jamais total.

La relation (64) est aussi satisfaite dans l'étude de Guttenplan et Cohen (fig 42c, d) concernant l'interaction des triplets de la benzophénone [89] et de la fluorénone [90] avec différents donneurs (amines aliphatiques et aromatiques, éthers, alcools, hydrocarbures aromatiques ...). Elle n'est pas vérifiée lorsque le donneur est une aniline non substituée ou un phénol, en raison selon ces auteurs du transfert de l'hydrogène de l'hétéroatome.

Pour la benzophénone (fig 42c), et contrairement à la fluorénone (fig 42d), Guttenplan et Cohen [89] ont trouvé deux droites, log k en fonction de I_D, selon la nature, aliphatique ou aromatique, du donneur. Ils conclurent que le transfert de charge était <u>total</u> dans la photoréduction de la fluorénone et seulement <u>partiel</u> avec une contribution de transfert d'hydrogène dans la photoréduction de la benzophénone.

Par conséquent, ils font actuellement l'hypothèse [73] que les interactions entre un accepteur et un donneur ont un caractère mixte, en partie transfert d'électron et en partie transfert d'hydrogène dans l'état de transition et que les mécanismes de type radicalaire et de transfert de charge représentent les deux extrêmes d'une grande variété d'interactions mixtes dont le rapport dépend des valeurs relatives des termes de l'équation (57).

Nous avons vérifié la corrélation (64) en portant sur la figure 43 log k en fonction de I_D. Les constantes de vitesse k de photoréduction de ^3Q par les solvants, la durohydroquinone et les amines tertiaires sont regroupées dans le tableau 13 .

Tableau 18 : Constantes de vitesse de désactivation de ^3Q (k) en fonction du potentiel d'ionisation du donneur (I_D).

	Donneur (D)	I_D eV	Solvant	k M^{-1} s^{-1}
1	Ethanol	10,48	éthanol	$2,8 \times 10^3$
2	Cyclohexane	9,88	cyclohexane	$4,7 \times 10^3$
3	Durohydroquinone	7,48	cyclohexane	$6,2 \times 10^9$
4	Durohydroquinone		éthanol	$3,9 \times 10^9$
5	Triéthylamine	7,50	cyclohexane	$2,0 \times 10^9$
6	Triéthylamine		acétonitrile	$6,0 \times 10^9$
7	N, N'-diéthylaniline	7,20	cyclohexane	$1,1 \times 10^{10}$
8	N, N'-diéthylaniline		acétonitrile	$1,7 \times 10^{10}$
9	Triphénylamine	6,86	benzène	$1,8 \times 10^8$
10	Triphénylamine		acétonitrile	$2,4 \times 10^{10}$
11	TMPD	6,60	cyclohexane	$1,1 \times 10^{10}$

La figure 43 montre que, comme dans le cas de la photoréduction de la benzophénone (fig 42c) étudiée par Guttenplan et Cohen[89], il serait peut-être possible de distinguer deux relations linéaires, l'une pour les aromatiques (QH_2, DEA, TPA)de pente $-0,92$ eV^{-1} et l'autre pour les aliphatiques (éthanol, TEA) de pente $-2,1$ eV^{-1}. La TMPD et la TPA en solution dans le

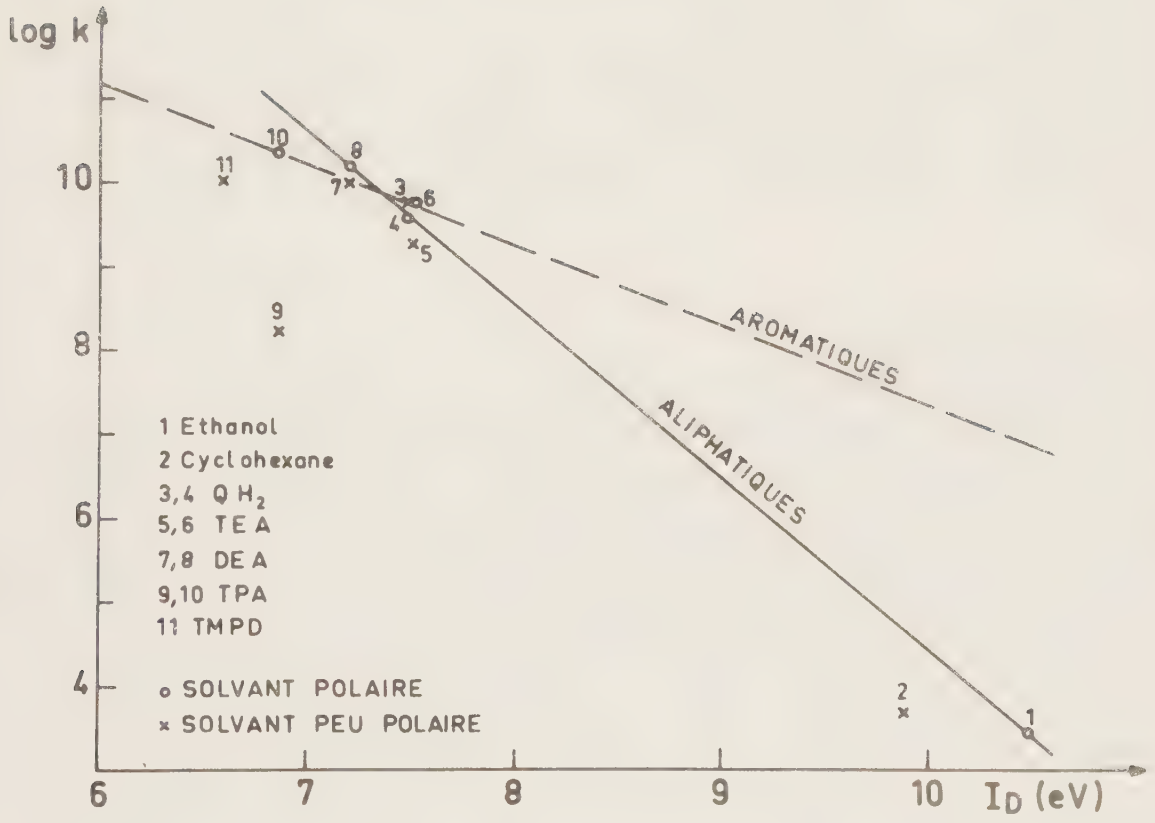


Fig. 43 : Corrélation entre la constante de vitesse de désactivation du triplet de la duroquinone par différents donneurs (log k) en milieu polaire (acétonitrile, éthanol) et peu polaire (cyclohexane, benzène), et le potentiel d'ionisation du donneur (I_D).

cyclohexane qui ne donnent pas lieu à une photoréduction, ainsi que le cyclohexane dont le rendement de photoréduction est faible (ϕ = 0,09) ne se situent pas sur l'une où l'autre droite.

4.3.) Conclusion :

L'analogie de l'extinction du triplet par transfert d'électron ou d'hydrogène dans la photoréduction des composés carbonylés, avec l'extinction de la fluorescence par transfert d'électron dans les systèmes étudiés par Weller, suggère l'existence d'un exciplexe triplet comme intermédiaire dans la photoréduction de ^3Q par les amines tertiaires et QH_2. Ce complexe aurait un caractère de transfert de charge total pour les systèmes Q + TPA et Q + DEA dans l'acétonitrile et un caractère partiel pour les autres systèmes.

5.) Mécanisme général

5.1.) Description du complexe :

Les auteurs des travaux concernant la photoréduction de composés carbonylés (benzophénone, fluorénone) à l'état triplet ont avancé l'hypothèse de l'existence d'un exciplexe triplet comme intermédiaire dans le mécanisme réactionnel [73,77,80]. Cette hypothèse nous paraît plausible dans le cas de nos propres résultats concernant, en particulier, le couple Q + QH_2 où un exciplexe de type quinhydrone pourrait se former à l'état excité (parag. III.3), ou le couple Q + amine. C'est à l'intérieur de cet exciplexe que se détermine l'orientation du mécanisme de la photoréduction vers un transfert d'électron ou d'hydrogène suivant les propriétés du composé donneur. En d'autres termes, l'interaction d'un composé carbonylé (K) avec un donneur (AH), dans l'exciplexe triplet, peut conduire à la formation d'une paire d'ions solvatés (K^- ... AH^+) ou d'une paire radicalaire (K ... $\dot{H}$ ... A) selon le potentiel d'ionisation du donneur (65). La polarité du solvant qui influe

$$^3(K^- \ , \ AH^+) \begin{cases} \nearrow \ K \ldots \dot{H} \ldots A \\ \searrow \ K^- \ldots AH^+ \end{cases} \qquad (65)$$

peu sur la constante de vitesse d'extinction du triplet (k) abaisse d'une part le potentiel d'ionisation du donneur et favorise d'autre part la stabilisation des ions formés, par conséquent le transfert d'électron.

L'orientation de la réaction dépend de l'importance relative des variations d'enthalpie libre ΔG_{e-} et ΔG_H lors de la formation d'une paire d'ions solvatés et d'une paire radicalaire :

$$\Delta G_{e-} = E\ (D\ /\ D^+) - E\ (A^-\ /\ A) - C\ - E\ (^3A) - T\ \Delta S$$

$$\Delta G_H = D\ (C = O)\ + D(C - H)\ - D\ (O - H) - D\ (C - O) - E\ (^3A) - T\ \Delta S$$

où D est l'énergie de la liaison.

5.2.) Schéma général de la photoréduction

Les mécanismes de photoréduction du triplet de la duroquinone ^3Q peuvent être représentés par le schéma de la figure 44 ou les constantes de vitesse k correspondent :

- à la formation du complexe (k_c)
- à la désactivation du complexe par conversion interne (k_{ci})
- à la désactivation non radiative (k_D)
- au transfert d'électron (k_{e-})
- au transfert d'hydrogène (k_H)
- au transfert de proton (k_{H^+})
- à la recombinaison des ions (k_{ri})

Les flèches en pointillé indiquent les réactions non observées dans notre étude. La partie encadrée représente le complexe de transition.

Le triplet de l'accepteur d'électron ^3Q réagit avec le donneur AH pour former un complexe de collision $^3(Q \ldots AH)$ sans structure bien définie (k_c). Ce complexe se transformerait en exciplexe triplet $^3(Q^{\cdot-}, AH^+)$ qui conduirait à une paire d'ions solvatés ou à une paire radicalaire selon le potentiel d'ionisation du donneur (parag. 5.1). La désactivation de ce complexe de transition par les différentes réactions (k_D, k_{e-}, k_H) indiquées

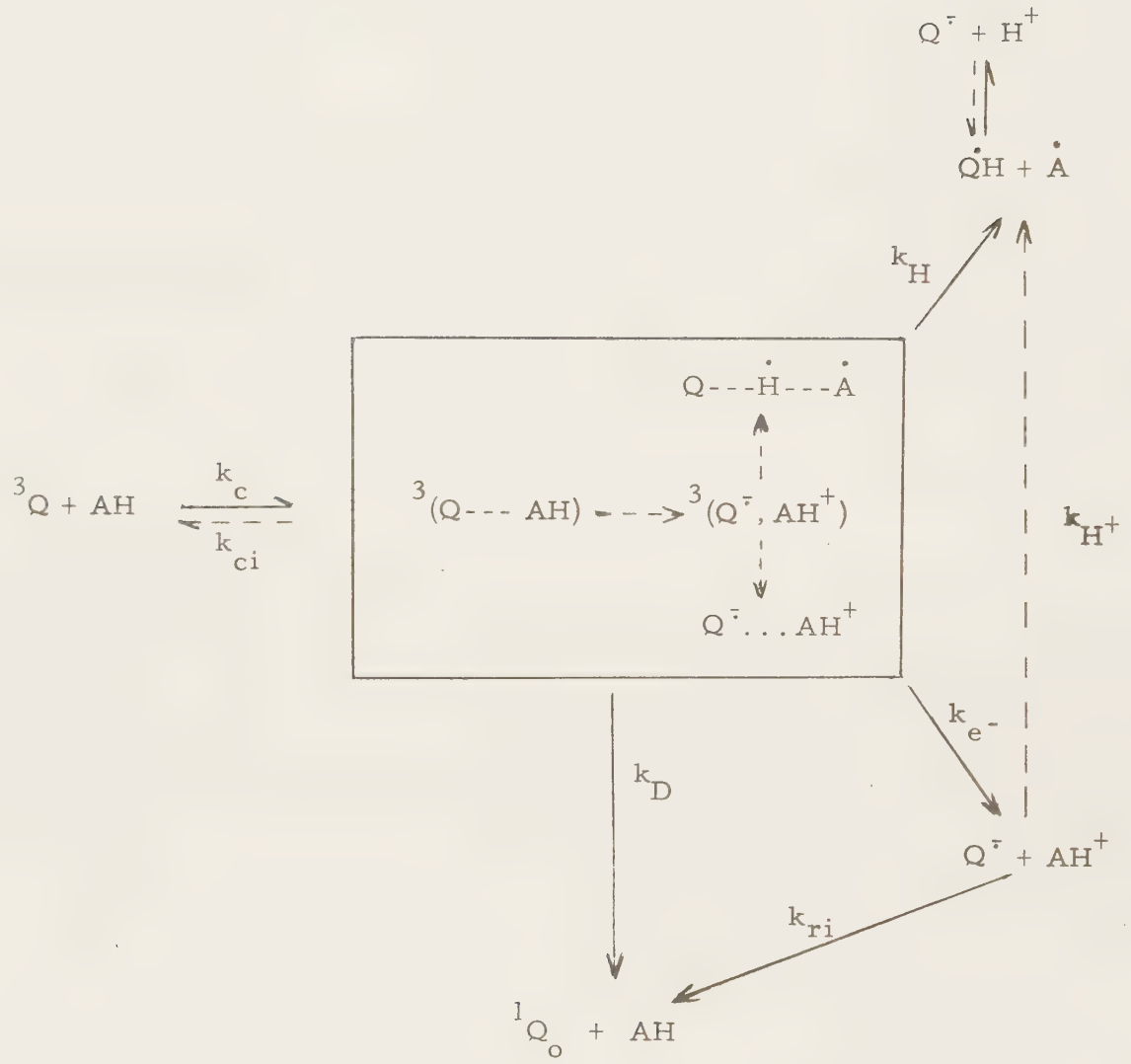


Fig. 44 : Schéma général des mécanismes de désactivation du triplet de la duroquinone (^3Q) par un donneur AH.

sur le schéma de la figure 44 illustre tous les cas expérimentaux que nous avons rencontrés.

Le complexe de transition peut se désactiver en redonnant la duroquinone et l'amine à l'état fondamental (k_D) comme nous l'avons observé pour les systèmes Q + TPA et Q + TMPD dans le cyclohexane. Le retour à l'état triplet ^3Q par conversion interne (k_{ci}) est une autre voie possible de désactivation du complexe.

Le complexe se désactive suivant la réaction de photoréduction par transfert d'électron (k_{e^-}) dans le cas des systèmes Q + QH_2 dans l'eau, Q + DEA et Q + TPA dans l'acétonitrile. Le radical cation de l'amine AH^+, ainsi formé, peut alors soit transférer un hydrogène en α au radical anion $Q^{\cdot-}$ (k_{H^+}), soit se recombiner avec $Q^{\cdot-}$ pour donner la duroquinone et l'amine à l'état fondamental (k_{ri}). Le système Q + DEA dans l'acétonitrile pourrait se prêter à la réaction de transfert de proton (k_{H^+}). Par contre, dans le cas du système Q + TPA dans l'acétonitrile où la réaction (k_{H^+}) ne peut avoir lieu, nous avons observé la réaction de recombinaison des ions (k_{ri}).

Les systèmes Q + cyclohexane, Q + éthanol, Q + QH_2 dans le cyclohexane et l'éthanol, Q + TEA dans le cyclohexane et l'acétonitrile et Q + DEA dans le cyclohexane conduisent à une réaction de photoréduction par transfert d'hydrogène (k_H). Elle peut être suivie de la dissociation du radical neutre $\dot{Q}H$ en radical-ion $Q^{\cdot-}$ dans un milieu polaire et basique (Q + TEA dans l'acétonitrile). Cette réaction [23] est en réalité un équilibre (pK = 5,0) :

$$\dot{Q}H \rightleftharpoons Q^{\cdot-} + H^+$$

6) Conclusion :

L'étude de spectroscopie par éclair montre que la duroquinone en présence de différents réducteurs peut conduire, selon la nature du solvant et le potentiel d'ionisation du donneur I_D, à trois mécanismes :

- une photoréduction par transfert d'électron
- une photoréduction par transfert d'hydrogène
- une extinction du triplet ^3Q ou $^3(Q, AH)$ sans photoréduction.

Nous avons vu dans quelle mesure nous pouvions rapprocher ces trois mécanismes de l'extinction de la fluorescence par transfert d'électron

observée par Weller et al[130] et introduire comme intermédiaire commun un exciplexe triplet. Il est important de souligner ici que des complexes de transfert de charge se forment généralement à l'état solide et sans excitation électronique entre la p-benzoquinone et les amines aromatiques[70,140]. Mais de tels complexes n'ont pas été observés entre la duroquinone et les amines étudiées à l'état fondamental, probablement en raison de l'encombrement stérique dû aux quatre groupements méthyles. Il est plausible qu'à l'état excité la déformation géométrique de la duroquinone permette la formation de tels complexes.

Il est intéressant de remarquer que des systèmes impliquant un transfert d'hydrogène vérifient la corrélation $\log k \sim I_D$, c'est-à-dire que le potentiel d'ionisation du donneur I_D, ou en d'autres termes son aptitude à céder un électron, joue un rôle important dans son aptitude à céder un atome d'hydrogène. Ce résultat suggère que les deux mécanismes de photoréduction pourraient avoir un même état de transition à caractère de transfert de charge plus ou moins prononcé avec ou sans étirement de la liaison C - H. Bien que la participation d'un tel état de transition, que nous avons assimilé à un exciplexe triplet, soit très probable, elle ne peut être considérée comme prouvée étant donné que nous n'avons pas observé d'absorption ou d'émission attribuables à ce complexe.

C O N C L U S I O N

Le présent travail était consacré à l'étude, par spectroscopie par éclair, de la tétraméthyl p-benzoquinone ou duroquinone en solution désaérée par différents donneurs d'hydrogène (solvants, durohydroquinone, amines tertiaires).

Elle nous a permis d'établir les propriétés photophysiques (spectre d'absorption, force d'oscillateur, coefficient d'extinction, rendement quantique de formation) du triplet de la duroquinone ^3Q et du radical neutre durosemiquinone $\dot{Q}H$ et de préciser le mécanisme de désactivation du triplet ^3Q par les solvants et par la durohydroquinone.

Dans les solutions aqueuses, plus particulièrement, nous avons mis en évidence une photoréduction du triplet ^3Q par transfert d'électron d'un autre triplet ou de la durohydroquinone. L'annihilation triplet-triplet observée dans les solutions aqueuses constitue l'étape primaire de la dissociation photosensibilisée de l'eau par les quinones.

La duroquinone en présence de six réducteurs différents a conduit, selon la polarité du solvant et le potentiel d'ionisation du donneur, à trois mécanismes :

- une photoréduction par transfert d'électron,
- une photoréduction par transfert d'hydrogène,
- une désactivation du triplet ^3Q sans photoréduction.

Cette étude a montré que le potentiel d'ionisation du donneur, ou en d'autres termes son aptitude à céder un électron, joue un rôle important dans son aptitude à céder un atome d'hydrogène.

Nous avons suggéré la participation dans ces trois mécanismes d'un même état transitoire qui serait un exciplexe triplet. L'hypothèse de tels intermédiaires est souvent utilisée dans la description du mécanisme de la photoréduction des composés carbonylés mais aussi dans de nombreuses autres réactions photochimiques ou photobiologiques telles que la condensation, la dimérisation, la polymérisation ou l'oxydo-réduction. La photooxydation de la chlorophylle à l'état excité par les quinones (duroquinone, vitamine K_1 ... , [137]) se fait probablement par l'in-

termédiaire d'un exciplexe[138]. L'existence de cet exciplexe n'est pas prouvée par les résultats de spectroscopie par éclair, cependant des complexes de transfert de charge ont été préparés à l'état solide, d'une part à partir de la p-benzoquinone et de l'hydroquinone[59-61] (quinhydrone), et d'autre part à partir de la p-benzoquinone et d'une amine[70,140]. Ces complexes qui n'ont pas été mis en évidence dans le cas du système duroquinone-durohydroquinone à l'état fondamental pourraient exister à l'état excité.

Nos résultats concernant la duroquinone peuvent servir de modèle à l'étude des quinones d'intérêt biologique tels que les ubiquinones et les plastoquinones [139] qui ont pour fonction essentielle le transport d'électrons dans les mitochondries et les chloroplastes de la chaîne photosynthétique.

L'utilisation de la technique de spectroscopie par éclair avec une résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde pourrait apporter de plus grandes précisions sur l'existence éventuelle d'exciplexes triplets dans la photoréduction.

Des études préliminaires effectuées par Mataga[112] sur le système anthracène + DEA montrent que le spectre d'absorption observé au bout de 500 ps correspond à la superposition des bandes d'absorption de l'anion anthracène et du cation DEA. Ces bandes ne sont pas observées avec une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde.

- ooo O ooo -

BIBLIOGRAPHIE

1 - R.G.W. NORRISH et G. PORTER
Nature, 164, 658 (1949).

2 - H. LINSCHITZ et K. SARKANEN
J. Am. Chem. Soc. 80, 4826 (1958).

3 - L. LINDQVIST
Rev. Sci. Instr. 35, 993 (1964).

4 - H. LINSCHITZ, M. OTTOLENGHI et R. BENSASSON
J. Am. Chem. Soc. 89, 4592 (1967).

5 - H. LINSCHITZ et V. KASCHE
Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) 58, 1059 (1967).

6 - G. PORTER
Z. Elektrochem. 64, 59 (1960).

7 - S. CLAESSON et L. LINDQVIST
Arkiv Kemi 11, 535 (1957).

8 - L. LINDQVIST
Revue Phys. Appl. 3, 15 (1968).

9 - J.P. KEENE et C. BELL
Int. J. Radiat. Phys. Chem. 5, 463 (1973).

10 - J.K. THOMAS, S. GORDON et E.J. HART
J. Phys. Chem. 68, 1525 (1964).

11 - H.I. JOSCHEK et S.I. MILLER
J. Am. Chem. Soc. 88, 3273 (1966).

12 - K.C. KURIEN et P.A. ROBINS
J. Chem. Soc. (B) 855 (1970).

13 - E. AMOUYAL et R. BENSASSON
Résultats non publiés.

14 - G. CIAMICIAN et P. SILBER
Ber. 19, 2899 (1886)
Ber. 34, 1530 (1901)

15 - H. KLINGER
Ber. 19, 1862 (1886)

16 - L. MICHAELIS et P. SCHUBERT
Chem. Rev. 22, 437 (1938).

17 - J. H. BAXENDALE et H. R. HARDY
Trans. Faraday Soc. 49, 1433 (1953).

18 - G.N. LEWIS et J. BIGELEISEN
J.Am. Chem. Soc. 65, 2424 (1943).

19 - L. MICHAELIS et S.H. WOLLMAN
Biochem. Biophys. Acta 4, 156 (1950).

20 - H. LINSCHITZ, J. RENNERT et T. MARC KORN
J. Am. Chem. Soc. 76, 5839 (1954).

21 - A. BERTHOUD et D. PORRET
Helv. Chim. Acta 17, 694 (1934).

22 - J. L. BOLLAND et H.R. COOPER
Proc. Roy. Soc. A225, 405 (1954).

23 - N.K. BRIDGE et G. PORTER
Proc. Roy. Soc. A244, 259 (1958)
A244, 276 (1958).

24 - N.J. TURRO
Molecular Photochemistry (Benjamin, N.Y., 1967) Chapitre 6

25 - F. WILKINSON, G.M. SEDDON et K. TICKLE
Ber. Bunsenges. 72, 315 (1968).

26 - J.P. KEENE, T.J. KEMP et G.A. SALMON
Proc. Roy. Soc. A287, 494 (1965)

27 - H. HERMANN et G.O. SCHENCK
Photochem. Photobiol. 8, 255 (1968)

28 - E.J. LAND
Trans. Faraday Soc. 65, 2815 (1969)

29 - J. NAFISI-MOVAGHAR et F. WILKINSON
Trans. Faraday Soc. 66, 2257 (1970)
66, 2268 (1970)

30 - G.O. SCHENCK et H. HERMANN
Angew. Chem. Int. Ed. 10, 833 (1971).

31 - D.R. KEMP et G. PORTER
Proc. Roy. Soc. A 326, 117 (1971).

32 - D.R. KEMP et G. PORTER
Chem. Comm. 1029 (1960).

33a- K.B. PATEL et R.L. WILLSON
J.C.S. Faraday I 69, 814 (1973).

33b- G.J. HOIJTINK
Mol. Phys. 2, 85 (1959)

A.D. Mc LACHLAN
Mol. Phys. 2, 271 (1959)

34 - L.P. GARY, K. de GROOT et R.C. JARNAGIN
J. Chem. Phys. 49, 1577 (1968).

35 - L.LINDQVIST
Arkiv Kemi 16, 79 (1960)

36 - J.G. CALVERT et J.N. PITTS, Jr.
Photochemistry (J. WILEY, N.Y, 1966) - page 627

37 - D.J. MORANTZ
Résultats cités par BRIDGE et PORTER [23]

38 - Y. HARADA et H. INOKUCHI
Mol. Phys. 8, 265 (1964).

39 - R. BENSASSON et E. J. LAND
Trans. Faraday Soc. 67, 1904 (1971).

40 - B. AMAND
Thèse 3ème cycle-Université de Paris VI (1974).

41 - D. LAVALETTE, R. BENSASSON, B. AMAND et E.J. LAND
Chem. Phys. Letters 10, 331 (1971).

42 - J.T. RICHARDS et J.K. THOMAS
Trans. Faraday Soc. 66, 621 (1970).

43 - B. AMAND et R. BENSASSON
Chem. Phys. Letters 34, 44 (1975).

44 - R.L. WILLSON
Trans. Faraday Soc. 67, 3020 (1971).

45 - G. PORTER et E. STRACHAN
Trans. Faraday Soc. 54, 1595 (1958).

46 - J. FEITELSON et N. SHAKLAY
J. Phys. Chem. 71, 2582 (1967).

47 - K. KIMURA, K. YOSHINAGA et H. TSUBOMURA
J. Phys. Chem. 71, 4485 (1967).

48 - G.R. FREEMAN
Actions Chimiques et Biologiques des Radiations-14ème série
(M. HAISSINSKY, Masson, Paris, 1970).

49 - G.O. SCHENCK, I. HARTMAN et W. METZNER
Tetrahedron Letters 347 (1965).

50 - C.H. KRAUCH et S. FARID
Chem. Ber. 100, 1685 (1967)

51 - D. BRYCE-SMITH, A. GILBERT et M.G. JOHNSON
J. Chem. Soc. (C) 383 (1967).

52a- M.A. EL SAYED
J.Chem. Phys. 38, 2834 (1963).

52b- J.M. BRUCE
The Chemistry of the quinonoid compounds (S. PATAI, J.WILEY, N.Y., 1974) page 465.

53 - K.P. CLARK et H.I. STONEHILL
J.C.S. Faraday I 68, 1676 (1972).

54 - K.P. CLARK et H.I. STONEHILL
J.C.S. Faraday I 68, 577 (1972)

55 - A.D. BROADBENT
Chem. Comm. 382 (1967).

56 - G.O. PHILLIPS, N.W. WORTHINGTON, J.F. Mc KELLAR et R.R. SHARPE
J. Chem. Soc. (A) 767 (1969).

57 - E.E. HULME, E.J. LAND et G.O. PHILLIPS
J.C.S. Faraday I 68, 2003 (1972).

58 - E.J. LAND et G. PORTER
Proc. Chem. Soc. 84 (1960).

59 - L. MICHAELIS et S. GRANICK
J. Am. Chem. Soc. 66, 1023 (1944).

60 - M.A. SLIFKIN et R.H. WALMSEY
Spectrochim. Acta 26A, 1237 (1970)

61- A.A. BOTHNER-BY
J.Am. Chem. Soc. 73, 4228 (1951).

62 - G. PORTER, S.K. DOGRA, R.O. LOUTFY, S.E. SUGAMORI et R.W. YIP
J.C.S. Faraday I 69, 1462 (1973).

63 - R.W. YIP et W. SIEBRAND
Chem. Phys. Letters 13, 209 (1972).

64 - H. LUTZ, M.C. DUVAL, E. BREHERET et L. LINDQVIST
J. Phys. Chem. 76, 821 (1972).

65 - P.J. WAGNER
Mol. Photochem. 1, 71 (1969)

66 - J.W. HILPERN, G. PORTER et L.J. STIEF
Proc. Roy. Soc. A277, 437 (1964).

67 - R.M. BARRER
Trans. Faraday Soc. 39, 48 (1943).

68 - N.K. BRIDGE
Trans. Faraday Soc. 56, 1001 (1960).

69 - S.W. BENSON
The foundations of Chemical Kinetics (Mc GRAW-HILL, N.Y.,1960).

70 - A. FULTON
Aust. J. Chem. 21, 2847 (1968).

71 - T. YAMAOKA et S. NAGAKURA
Bull. Chem. Soc. Japan 44, 1780, (1971).

72 - P.W. ATKINS, A.J. DOBBS, G.T. EVANS, K.A. Mc LAUCHLAN
et P.W. PERCIVAL.
Mol. Phys. 27, 769 (1974).

73 - S.G. COHEN, A. PAROLA et G.H. PARSONS, Jr
Chem. Rev. 73, 141 (1973).

74 - G.S. HAMMOND et W.M. MOORE
J. Am. Chem. Soc. 81, 6334 (1959).

75 - H.L.J. BACKSTROM et K. SANDROS
Acta Chem. Scand. 14, 48 (1960).

76 - G.H. PARSONS, Jr et S.G. COHEN
J. Am. Chem. Soc. 96, 2948 (1974).

77 - R.F. BARTHOLOMEW, R.S. DAVIDSON, P.F. LAMBETH, J.F. Mc KELLAR et P.H. TURNER.
J.C.S. Perkin II, 2351 (1972)

78 - R.S. DAVIDSON, P.F. LAMBETH et M. SANTHANAM
J.C.S. Perkin II, 2351 (1972).

79 - R.S. DAVIDSON et M. SANTHANAM
J.C.S. Perkin II, 2355 (1972).

80 - S. ARIMITSU et H. MASUHARA
Chem. Phys. Letters 22, 543 (1973).

81 - S.G. COHEN et J.I. COHEN
J. Phys. Chem. 72, 3782 (1968).

82 - M.B. LEDGER et G. PORTER
J.C.S. Faraday I 68, 539 (1972).

83 - J. SALTIEL et G.S. HAMMOND
J. Am. Chem. Soc. 85, 2515 (1963).

84 - U.V. ATLAS of Organic Compounds (H.H. PERKAMPUS, Düsseldorf-I. SANDEMAN, London-C.J. TIMMONS, Nottingham-1966 à 1971).

85 - T. SHIDA et W. H. HAMILL
J. Chem. Phys. 44, 2369 (1966).

86 - E.J. LAND et G. PORTER
Trans. Faraday Soc. 59, 2027 (1963).

87 - H.D. BURROWS, D. GREATOREX et T.J. KEMP
J. Phys. Chem. 76, 20 (1972).

88 - E. ZADOR, J.M. WARMAN, L.H. LUTHJENS, A. HUMMEL
J.C.S. Faraday I 70, 227 (1974).

89 - J.B. GUTTENPLAN et S.G. COHEN
J. Am. Chem. Soc. 94, 4040 (1972).

90 - J.B. GUTTENPLAN et S.G. COHEN
Tetrahedron Letters 22, 2163 (1972).

91 - P. NETA et R.W. FESSENDEN
J. Phys. Chem. 75, 738 (1971).

92 - T.E. GOUGH et M.C.R. SYMONS
Trans. Faraday Soc. 62, 269 (1966).

93 - J.L. FRANKLIN, J.G. DILLARD, H.M. ROSENSTOCK,
J.T. HERRON, K. DRAXL, et F.H. FIELD
Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions (N.B.S., 1969).

94 - A. BERNAS, J. BLAIS, M. GAUTHIER, D. GRAND et
T.B. TRUONG
Int. J. Radiat. Phys. Chem. 6, 401 (1974).

95 - A. LESCLAUX et J. JOUSSOT-DUBIEN
C.R. Acad. Sci. Paris 263, 1177 (1966).

96 - A. BERNAS, M. GAUTHIER et D. GRAND
J. Phys. Chem. 76, 2236 (1972).

97 - R.A. HOLROYD
J. Chem. Phys. 57, 3007 (1972).

98 - C. PERNOT
Thèse 3ème cycle, Université de Paris-Sud, Orsay (1972).

99 - R.S. DAVIDSON et P.F. LAMBETH
Chem. Commun. 511 (1968).

100 - M.C. DUVAL
Communication personnelle.

101 - A. KALANTAR et A.C. ALBRECHT
Ber, Bunsenges. Phys. Chem. 68, 361 (1964).

102 - H. EYRING
J. Chem. Phys. 3, 107 (1935).
H. EYRING, L.J. WALTER et G.E. KIMBALL
Quantum chemistry (J. Wiley, NY, 1944).
R. DAUDEL
Théorie Quantique de la réactivité chimique
(Gauthier-Villars, Paris, 1967).

103 - P. SUPPAN
The Chemistry of Ionization and Excitation
(Taylor et Francis, London, 1967) page 103.

104 - J.P. BLANCHI
J. Chim. Phys. 70, 905 (1973).

105 - C.M. PREVITALI et J.C. SCAIANO
J.C.S. Perkin II, 1667 (1972)
1672 (1972)

106 - G.S. HAMMOND
Advances in Photochemistry, Vol. 7
(Interscience, NY, 1969) page 373.

107 - S.A. RICE, I. Mc LAUGHLIN et J. JORTNER
J. Chem. Phys. 49, 2756 (1968).

108 - A. HELLER
Mol. Photochem. 1, 257 (1969).

109 - H. LEONHARDT et A. WELLER
Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 67, 791 (1963).

110 - H. KNIBBE, K. ROLLING, F.P. SCHAFER et A. WELLER
J. Chem. Phys. 47, 1184 (1967).

111 - H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 257 (1968).

112 - N. MATAGA
The Exciplex (Academic Press, NY, 1975) page 113.

113 - H. MASUHARA T. HINO et N. MATAGA
J. Phys. Chem. 79, 994 (1975).

114 - A. MOZUMDER
Advances in Radiation Chemistry, Vol. 1,
(Wiley-Interscience, NY, 1969) page 83.

115 - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER et H. EYRING
The Theory of Rate Processes
(Mc Graw-Hill, NY, 1941) page 145.

116 - R.S. MULLIKEN
J. Am. Chem. Soc. 72, 600 (1950).

117 - R.S. MULLIKEN et W.B. PERSON
Molecular Complexes (Wiley-Interscience, NY, 1969).

118 - M. OTTOLENGHI
Accounts Chem. Res. 6, 153 (1973).

119 - R. POTASHNIK et M. OTTOLENGHI
Chem. Phys. Letters 6, 525 (1970).

120 - H. MASUHARA et N. MATAGA
Chem. Phys. Letters 6, 608 (1970).

121 - R. POTASHNIK, C.R. GOLDSCHMIDT, M. OTTOLENGHI
et A. WELLER
J. Chem. Phys. 55, 5344 (1971).

122 - A. ALCHALAL, M. TAMIR et M. OTTOLENGHI
J. Phys. Chem. 76, 2229 (1972).

123 - S. MATSUMOTO, S. NAGAKURA, S. IWATA et J. NAKAMURA
Chem. Phys. Letters 13, 463 (1972)
Mol. Phys. 26, 1465 (1973).

124 - H. MASUHARA, N. TSUJINO et N. MATAGA
Chem. Phys. Letters 12, 481 (1972).

125 - N. TSUJINO, H. MASUHARA et N. MATAGA
Chem. Phys. Letters 15, 360 (1972).

126 - C.R. GOLDSCHMIDT, R. POTASHNIK et M. OTTOLENGHI
J. Phys. Chem. 75, 1025 (1971).

127 - M. GOUTERMAN et P.E. STEVENSON
J. Chem. Phys. 37, 2266 (1962).

128 - H. BEENS et A. WELLER
Molecular Luminescence (Benjamin, NY, 1969) page 203.

129 - S. IWATA, J. TANAKA et S. NAGAKURA
J. Chem. Phys. 47 2203 (1967).

130 - D. REHM et A. WELLER
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 834 (1969).

131 - D. REHM et A. WELLER
Isr. J. Chem. 8, 259 (1970).

132 - F.A. CARROLL, M.T. Mc CALL et G.S. HAMMOND
J. Am. Chem. Soc. 95, 315 (1973).

133 - D.G. WHITTEN,J.K.ROY et F.A. CARROLL
The Exciplex (Academic Press, NY, 1975) page 247 .

134 - M.E. PEOVER
Trans. Faraday Soc. 58, 1656 (1962).

135 - R.W. YIP, R.O. LOUTFY, Y.L. CHOW et L.K. MAGDZINSKI
Can. J. Chem. 50, 3426 (1972).

136 - P.J. WAGNER et R.A. LEAVITT
J. Am. Chem. Soc. 95, 3669 (1973).

137 - J.M. KELLY et G. PORTER
Proc. Roy. Soc. Lond. A319 (1970).

138 - R. LIVINGSTONE et C.L. KE
J. Am. Chem. Soc. 72, 909 (1950).
I.N. CHERNYUK et I.I. DILUNG
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 156, 149 (1964).

139 - E. AMOUYAL, R. BENSASSON et E.J. LAND
Photochem. Photobiol. 20, 415 (1974).

140 - R. FOSTER et T.J. THOMSON
Trans. Faraday Soc. 58, 860 (1962).
J.B. CHATTOPADHYAY, M.N. DESHMUKH et C.I. JOSE
JCS Faraday II 71, 1127 (1975).

A N N E X E

Simulation de l'oscillogramme observé à 440 nm par spectroscopie par éclair d'une solution mixte duroquinone + triéthylamine dans l'acétonitrile.

A 440 nm, maximum d'absorption du radical anion $Q^{\cdot-}$, le radical neutre $\dot{Q}H$ n'absorbe pas. Dans ces conditions, la densité optique observée est due essentiellement au triplet ^3Q et au radical-ion $Q^{\cdot-}$:

$$DO_{obs} = DO\ (^3Q) + DO\ (Q^{\cdot-}) \qquad (1)$$

Première hypothèse :

La photoréduction du triplet ^3Q par la triéthylamine a lieu simultanément par transfert d'hydrogène et d'électron.

Le mécanisme s'écrit schématiquement :

$$^3Q \xrightarrow{k_1} \dot{Q}H$$

$$^3Q \xrightarrow{k_2} Q^{\cdot-}$$

k_1 et k_2 étant les constantes de vitesse de ces réactions. Nous supposons dans ces calculs que la disparition de $\dot{Q}H$ et $Q^{\cdot-}$ est négligeable vis à vis de k_1 et k_2.

Les équations cinétiques sont :

$$-\frac{d[^3Q]}{dt} = k_1\,[^3Q] + k_2\,[^3Q] = k_T\,[^3Q] \qquad (2)$$

avec $k_T = k_1 + k_2$

k_T étant la constante de vitesse de disparition du triplet ^3Q déterminée expérimentalement.

$$\frac{d\,[\dot{Q}H]}{dt} = k_1\,[^3Q] \qquad (3)$$

$$\frac{d\,[Q^{\cdot-}]}{dt} = k_2\,[^3Q] \qquad (4)$$

A l'instant t, la somme du nombre de molécules à l'état triplet et du nombre de radicaux $\dot{Q}H$ et $Q^{\bar{}}$ est égale à la concentration initiale en triplet $[^3Q]_o$:

$$[^3Q] + [\dot{Q}H] + [Q^{\bar{}}] = [^3Q]_o \qquad (5)$$

L'équation (2) s'intègre aisément :

$$[^3Q] = [^3Q]_o \, e^{-k_T t} \qquad (6)$$

ou encore

$$DO(^3Q) = DO_o \, (^3Q) \, e^{-k_T t} \qquad (7)$$

L'élimination de $[^3Q]$ entre les équations (3) et (4) conduit à la relation :

$$[\dot{Q}H] = \frac{k_1}{k_2} [Q^{\bar{}}] \qquad (8)$$

Si l'on reporte dans l'équation (5) les valeurs de $[^3Q]$ et $[\dot{Q}H]$ déterminées par les équations (6) et (8) respectivement, il vient :

$$[Q^{\bar{}}] = \frac{k_2}{k_T} [^3Q]_o \, (1 - e^{-k_T t}) \qquad (9)$$

ou encore

$$DO\,(Q^{\bar{}}) = \frac{k_2}{k_T} \frac{\varepsilon(Q^{\bar{}})}{\varepsilon(^3Q)} DO_o \, (^3Q) \, (1 - e^{-k_T t}) \qquad (10)$$

$\varepsilon(Q^{\bar{}})$ et $\varepsilon(^3Q)$ étant les coefficients d'extinction de $Q^{\bar{}}$ et ^3Q à 440 nm.

Deuxième hypothèse :

La photoréduction du triplet ^3Q par la triéthylamine a lieu par transfert d'hydrogène uniquement. Elle est suivie de la dissociation du radical neutre $\dot{Q}H$ en radical-ion $Q^{\bar{}}$.

Schématiquement nous avons :

$$ {}^3Q \xrightarrow{k_1} \dot{Q}H \xrightarrow{k_2} Q^{\cdot-} $$

Dans ces conditions $k_T = k_1$.

Les équations cinétiques sont :

$$ -\frac{d[{}^3Q]}{dt} = k_T [{}^3Q] \qquad (11) $$

$$ \frac{d[\dot{Q}H]}{dt} = k_T [{}^3Q] - k_2 [\dot{Q}H] \qquad (12) $$

$$ \frac{d[Q^{\cdot-}]}{dt} = k_2 [\dot{Q}H] \qquad (13) $$

L'intégration de l'équation (11) conduit à :

$$ [{}^3Q] = [{}^3Q]_o \, e^{-k_T t} \qquad (14) $$

ou encore

$$ DO\,({}^3Q) = DO\,({}^3Q)_o \, e^{-k_T t} \qquad (15) $$

En portant $[{}^3Q]$, calculée par la relation (14), dans l'équation (12), il vient :

$$ [\dot{Q}H] = [{}^3Q] \frac{k_T}{k_2 - k_T} \left(e^{-k_T t} - e^{-k_2 t} \right) \qquad (16) $$

On peut reporter cette valeur dans l'équation (13), mais il est intéressant de remarquer que la relation (5) est toujours vraie. Par conséquent :

$$ [Q^{\cdot-}] = [{}^3Q]_o - [\dot{Q}H] - [{}^3Q] $$

et

$$ [Q^{\cdot-}] = [{}^3Q]_o \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_T} e^{-k_T t} + \frac{k_T}{k_2 - k_T} e^{-k_2 t} \right) \qquad (17) $$

ou encore $DO\,(Q^{\cdot-}) = \frac{\varepsilon(Q^{\cdot-})}{\varepsilon({}^3Q)} DO_o\,({}^3Q) \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_T} e^{-k_T t} + \frac{k_T}{k_2 - k} e^{-k t} \right)$ (18)

Application

La variation en fonction du temps de la densité optique observée à 440 nm (relation 1) et donnée dans la figure [41] a été calculée dans chaque hypothèse en prenant les valeurs expérimentales suivantes :

$k_T = 1{,}87 \times 10^6\ s^{-1}$	disparition de ^3Q déterminée à 490 nm (λ où absorbe uniquement ^3Q)
$k_2 = 4{,}6 \times 10^5\ s^{-1}$	formation de Q^- déterminée à 440 nm (λ où $\dot{Q}H$ n'absorbe pas)
$DO_o\ (^3Q) = 0{,}01076$	mesurée à 440 nm à t = 50 ns
$\varepsilon(Q^-) = 7600\ M^{-1}\ cm^{-1}$	à 440 nm
$\varepsilon(^3Q) = 4600\ M^{-1}\ cm^{-1}$	à 440 nm

- ooo 0 ooo -